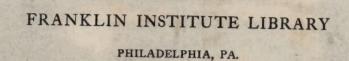
# h. hovestadt, Jenaer Elas.



Jena, Verlag von Gustav Fischer. 1900.



Class 666. 1 Book H 82 Accession 87866

Given by The Pennsylvania Museum

Och 6/5/34 to Penna Museum

# JENAER GLAS

UND SEINE VERWENDUNG

# IN WISSENSCHAFT UND TECHNIK.

VON

### DR. H. HOVESTADT

MIT 29 ABBILDUNGEN IM TEXT.



**JENA,**VERLAG VON GUSTAV FISCHER.

CONS QC 375 H8 1900

# Alle Rechte vortichaltan

THE GETTY CENTER
LIBRARY

#### Vorwort.

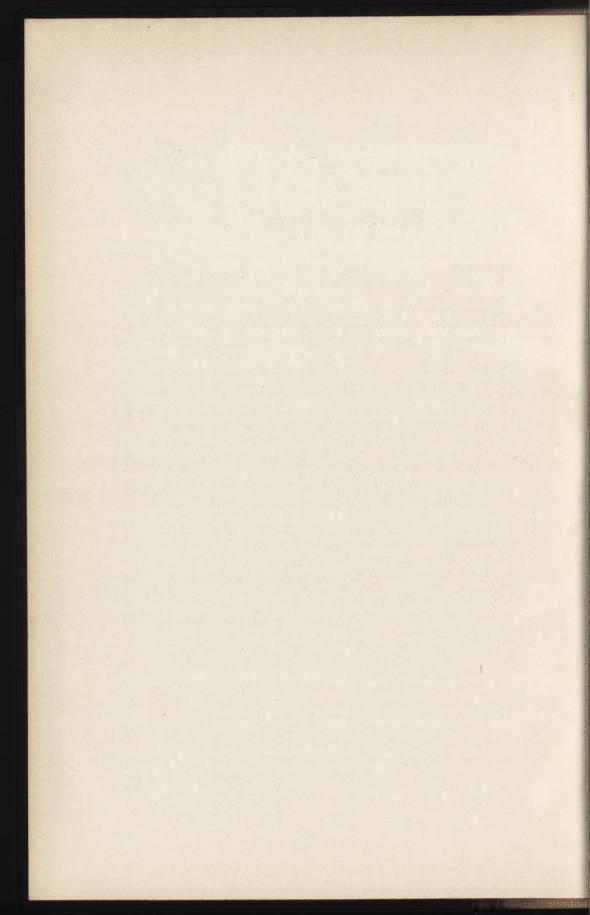
Den wesentlichen Inhalt des vorliegenden Buches bilden die physikalischen und chemischen Eigenschaften der verschiedenen Glastypen, die bis jetzt aus dem Jenaer glastechnischen Laboratorium hervorgegangen sind, sowie die auf jene Eigenschaften gegründete Verwendung der Gläser für wissenschaftliche und technische Zwecke. Die grosse Zahl der darüber veröffentlichten experimentellen und theoretischen Untersuchungen, die in einer Reihe von Zeitschriften und Monographien zerstreut sind, liess eine zusammenfassende Bearbeitung schon seit längerer Zeit als ein Bedürfnis erscheinen.

Als ich mich zu der Bearbeitung entschloss, konnte es nicht meine Absicht sein, mich auf die Jenaer Schmelzungen zu beschränken. Die Zahl der Untersuchungen, die sich auf Gläser anderen Ursprunges, aber von ebenso bestimmter Definition beziehen, ist indessen so gering, dass sie, trotz gleichmässiger Berücksichtigung, doch einen nur unerheblichen Bruchteil des Ganzen ausmachen.

Wenn die Systematik des Buches von der sonst üblichen abweicht, so wird man finden, dass sie sich dem besonderen Charakter des behandelten Gegenstandes anpasst.

Münster, am 1. Januar 1900.

H. Hovestadt.



## Inhaltsverzeichnis.

		Seite
Ι.	Einleitung	1-25
	1. Versuche zur Verbesserung optischer Gläser	I
	2. Anforderungen an optische Gläser	2
	3. Gemeinschaftliche Arbeiten von Abbe und Schott	5
	4-5. Einführung neuer Elemente in optische Gläser	9-10
	6. Dioptrische Wirkung verschiedener Elemente	10
	7. Versuche über Lithiumglas	I 2
	8. Nebenforderungen bei optischen Gläsern	16
	9. Beseitigung von Spannungen durch Feinkühlung	17
	10. Herstellung gepresster Linsen	18
	11. Erschmelzung von gewöhnlichen optischen Silikatgläsern	19
	12. Die Verzeichnisse von optischen Gläsern der Jenaer Schmelzerei .	20
	13. Einführung der Jenaer Gläser in die praktische Optik	22
	14. Versuchsschmelzungen für Thermometerglas	22
	15. Verarbeitungsfähigkeit des Glases	24
	16. Weitere Aufgaben des glastechnischen Laboratoriums	24
II.	Optische Eigenschaften des Glases	26-38
	17. Brechungsindex und Dispersion	26
	18. Achromatisierung einer Glasart durch eine andere	34
	19. Sekundäres und tertiäres Spektrum	35
	20. Andere Art der Achromatisierung	36
	21. Mannigfaltigkeit der Glasarten	38
	22. Hypochromatische und hyperchromatische Doppellinsen	38
	Die chromatische Differenz der sphärischen Aberration	40
	23. Ultrarotes und ultraviolettes Spektrum	40
	Ultrarotes Spektrum	41
	Ultraviolettes Spektrum	43
	24. Absorption	45
	25. Fortsetzung: Messung der Absorption	47
	Absorption im sichtbaren Spektrum: $0,677-0,436 \mu$	47
	Absorption für brechbarere Strahlen: 0,434-0,375 $\mu$	49
	Berechnung der Absorptionskoefficienten	51
	Messung der Absorption ultraroter Strahlen	53
	26. Fortsetzung: Vergleichende Beurteilung verschiedener Glasarten	53
	27. Einfluss der Temperatur auf die Lichtbrechung des Glases	58
	Verkleinerung der Brechungsindices durch die mit steigender	
1 -10	Temperatur abnehmende Dichte des Glases	61
2 1/1	Zunahme der oberen Absorption mit steigender Temperatur .	62

	Seite
28. Fortsetzung: Ausdehnung der Beobachtungen auf hohe Tempe-	
raturen	63
29. Optische Eigenschaften schnell gekühlter Gläser	67
Cylindrische Glasplatten, die wie Zerstreuunglinsen wirken .	68
Doppelbrechung schnell gekühlter Glasplatten	7 I
Rückgang der Doppelbrechung beim Erhitzen des Glases .	7.5
30. Prüfung von Linsen und Objektivscheiben im polarisierten Licht	76
31. Elliptische Polarisation des an Glasspiegeln reflektierten Lichtes Grösse der Phasendifferenz zwischen $P$ und $S$ bei wachsendem	77
Einfallswinkel	81
III. Vervollkommnung optischer Systeme durch neue Glasarten .	84-97
Das Mikroskop	84
32. Numerische Apertur u. Grenze der Leistungsfähigkeit des Mikroskops	84
33. Nutzbare Vergrösserung	85
34. Eigenvergrösserung des Objektivs und Uebervergrösserung durch	
Tubus und Okular	85
35. Zerstreuungskonstante des Objektivs	. 86
36. Die kritische Uebervergrösserung	86
37. Aeltere achromatische Objektive	86
38. Apochromatische Objektive	87
Entlastung des Objektivs	88
Erweiterte Gebrauchsfähigkeit des Objektivs	88
Ausgleich der chromatischen Differenz der Vergrösserung .	88
Ordnung der Strahlenvereinigung	89
Bedeutung für die Mikrophotographie	89
39. Ueber die Verwendung des Flussspates für apochromatische Ob-	
jektive	90
40. Das System der Apochromate und Kompensationsokulare von	
C. Zeiss	92
Die Objektive	92
Die Kompensationsokulare	93
Die Prüfung an Probeobjekten	93
41. Monobromnaphtalinimmersion	94
42. Projektionsokulare	95
43. Projektionsobjektive von 75, 70 und 35 mm Brennweite	96
44. Semi-Apochromate	96
	-1-2
IV. Fortsetzung	97-115
Die photographischen Objektive	97
45. Die Vervollkommnung der photographischen Objektive im all-	
gemeinen	97
46. Astigmatismus und Bildkrümmung	98
Kurven der Bildkrümmung und der astigmatischen Differenzen	99
Beeinträchtigung der Bildschärfe am Rande	99
Beschränkung der Tiefenschärfe	100
Störung der Bildtreue	100
47. Die Einführung des Phosphatcrowns und des Boratflints	101
Der anastigmatische Aplanat, Normale und anomale Glaspaare	101

Inhaltsverzeichms.	VII
Al. 1	Seite
Altachromate und Neuachromate	102
Der Weitwinkel-Apochromat	102
Ein Triplet-Apochromat	103
48. Die leichten Barytflinte	103
49. Barytcrown und Silikatcrown	104
	104
Unsymmetrische Anastigmate	105
Anastigmat-Satzlinsen	106
	107
C 11:	107
A	108
Anastigmatiunsen	109
50. Sphärisch und chromatisch korrigiertes Objektiv	109
	110
Einführung der hyperchromatischen Zerstreuungslinse 51. Astigmatisch, sphärisch und chromatisch korrigiertes Objektiv .	111
51. Astigmatisch, spharisch und chromatisch korngiertes Objektiv.	113
V. Fortsetzung	115-117
Achromatische Zerstreuungslinsen	115
52. Das äussere Krümmungsmass bei achromatischen Zerstreuungslinsen	115
53. Zerstreuungslinsen mit verminderter Aussenkrümmung	116
VI Fautastana	0
VI. Fortsetzung	117-148
	117
54. Handfernrohre mit bildumkehrenden Prismen	117
55. Nebenwirkungen der Prismen	119
	119
Die Excentricität der Achse	120
57. Steigerung des Auflösungsvermögens und der Lichtstärke von Fern-	120
rohrobjektiven	122
Relative Zunahme der Helligkeit	
Anwendung auf ein Beispiel	123
Hilfstafel zur Berechnung der Lichtstärke von Objektiven	124
verschiedener Grösse	125
58. Glaspaare für Objektive aus zwei verkitteten Linsen	126
59. Astigmatismus und Bildwölbung bei astronomischen Fernrohr-	120
objektiven	128
60. Chromatische Aberrationen bei Objektiven von grosser Brennweite	129
61. Hebung des sekundären Spektrums in einem zweiteiligen Objektiv	
durch Phosphatcrown und Borattlint	132
Prüfung von Objektiven aus S. 30 und S. 8	133
62. Schwierigkeiten bei der Verwendung von Phosphat- und Borat-	-33
gläsern	136
63. Hebung des sekundären Spektrums in einem zweiteiligen Objektiv	
durch Anwendung neuer Gläser	136
64. Hebung des sekundären Spektrums in einem dreiteiligen Objektiv	138
Wahl der Glasarten	140
Ein Objektiv von 15,2 cm Oeffnung und 274 cm Brennweite	141

		Seite
0.0	65. Zweiteilige Objektive nach Gauss	141
	Objektiv von Czapski	142
	Objektiv von Lummer	145
	66. Objektive der Zeissschen Werkstätte	147
	Zweiteilige apochromatische Objektive	147
	Dreiteilige apochromatische Objektive	148
	Zweiteilige Fernrohr-Objektive	148
	Dreiteilige Fernrohr-Objektive	148
	Apochromatische Aplanate	148
VII.		149-201
	67. Untersuchungen über Dichte, Festigkeit und Elasticität	149
	68. Das specifische Gewicht des Glases als Funktion seiner chemischen	-42
	Zusammensetzung	151
	69. Die Zugfestigkeit	154
	Beziehung zwischen Zugfestigkeit u.chemischer Zusammensetzung	155
	70. Die Druckfestigkeit	155
	Beziehung zwischen Druckfestigkeit u. chem. Zusammensetzung	157
	Das Verhältnis von Druck und Zugfestigkeit	158
	71. Aeltere Beobachtungen über Festigkeit des Glases	158
	Abnahme der Festigkeit bei höherer Temperatur	150
	72. Der Elasticitätskoefficient	160
	Abhängigkeit des Elasticitätskoefficienten von der chemischen Zusammensetzung	164
	Zusammensetzung	169
	D ( 11 1 37 1 1 1 1	16;
	Bemerkungen zu den Versuchsergebnissen	170
	Einfluss der chemischen Zusammensetzung	170
	74. Bedeutung der thermischen Ausdehnung für die Bestimmung der	170
	Elasticitätskoefficienten	17
	75. Untersuchungen über die Härte des Glases	174
	76. Berührung einer ebenen Glasplatte und einer gleichartigen Linse	
	unter Druck	175
	77. Bestätigung der Theorie und Berechnung der Eindringungsmoduln	176
	Die Eindringungsmoduln	178
	Berechnung der Elasticitätszahl	178
	78. Gesetz der Grenzdrucke	179
	79. Absolute Härtemessung	180
	80. Ritzungsversuche	183
	Aktive und passive Ritztähigkeit	184
	81. Die absolute Härte des Glases u. seine chemische Zusammensetzung	189
	82. Ungleiche Sprödigkeit verschiedener Glasarten	186
	83. Die Stellung des Glases in der absoluten Härteskala	18
	84. Beziehungen der Härte zu anderen Eigenschaften	190
	85. Die Elasticitätszahl	19
	Die Prüfung der Methode	19
	Die untersuchten Gläser	19
	Elasticitätszahl und chemische Zusammensetzung	19
	Vergleich mit den Bestimmungen von Auerbach	19
	Kompressions- und Torsionsmoduln	19

			Scite
VIII	. Thermis	sche Eigenschaften des Glases	202-260
		Uebersicht	202
		Die specifische Wärme	202
	88.	Berechnung der specifischen Wärme aus der chemischen Zusam-	
		mensetzung des Glases	204
		Beobachtungen von Paalhorn über die Wärmeleitung	207
	90.	Berechnung der Beobachtungen	209
		Das absolute Wärmeleitungsvermögen des Glases 79	213
		Relatives Wärmeleitungsvermögen, bezogen auf das Glas 79	214
		Wärmeleitung und chemische Zusammensetzung des Glases	217
	94.	Bestimmung der relativen Leitungsfähigkeit einiger Gläser nach	
		der Isothermenmethode	219
	95.	Fortsetzung: Anwendung der Isothermenmethode auf 25 ver-	
		schiedene Glasarten	222
		Berechnung der Versuche	223
		Die Versuchsergebnisse	227
		Einfluss der chemischen Zusammensetzung	227
		Vergleich mit den Beobachtungen von Paalhorn	229
		Wärmeleitungs- und Lichtbrechungsvermögen	229
	96.	Neue Art, das Wärmeleitungsvermögen der Gläser aus ihrer	
		chemischen Zusammensetzung zu berechnen	229
		Herleitung der Gleichung (I)	231
	97.	Der kubische Ausdehnungskoefficient des Glases und seine Ab-	
	- 0	hängigkeit von der chemischen Zusammensetzung	233
	98.	Einfluss der Spannung auf den Ausdehnungskoefficienten des	
		Glases	235
	99.	Aenderung des thermischen Ausdehnungskoefficienten mit der	
		Temperatur	237
		Gang der thermischen Ausdehnung von 0° bis 100°	238
		Normale Ausdehnung und Hauptausdehnung	240
	100	V f"	241
		TT-1 37: 1 11:	242
	101.	37 1 11 07	243
	103	Verbundglasrohren Thermischer Widerstandskoefficient	246
		Die experimentelle Prüfung des thermischen Widerstandskoeffi-	. 247
	103.	cienten	250
	104	Bemerkungen zum thermischen Widerstandskoefficienten	250
		Maximum der von einer Kugel ertragenen Temperaturdifferenz	251
	103.	$\Theta_1$ — $\Theta_0$ zwischen Oberfläche und Kern	252
	106.	Maximum der von einem Glaskörper ertragenen Temperatur-	232
		erhöhung $\Theta_1$ über das umgebende Mittel	254
	107.	Widerstandsfähigkeit eines Glaskörpers gegen plötzliches Erwärmen	256
		Anwendung thermisch widerstandsfähiger Glasarten	257
		Geräteglas	257
		Gasglühlicht-Cylinder	258
IV	Nach		
1Α.		kungserscheinungen und Thermometrie	261-346
	109.	Nachwirkungen an den Glasgefässen der Quecksilberthermometer	261

#### Inhaltsverzeichnis.

	Seite
110. Untersuchung von R. Weber über den Einfluss der Zusammen-	
setzung des Thermometerglases auf die Depressionskonstante	262
111. Weitere Untersuchungen über thermische Nachwirkung und	
chemische Zusammensetzung des Glases	264
Analyse von Thermometergläsern mit bekannter Depressions-	
fähigkeit	264
Neue Schmelzungen und ihre Depressionsgrösse	266
Normal-Thermometerglas 16III und Borosilikat-Thermo-	
meterglas 59 <sup>III</sup>	267
Resistenzglas	268
Baryt-Borosilikatglas 122 <sup>III</sup>	269
112. Vorläufige Charakteristik verschieden zusammengesetzter Ther-	
mometergläser	269
Rückgang der Depression	269
Säkularer Anstieg	270
Künstliches Altern	271
Erste Vergleichung mit dem Luftthermometer	271
113. Ueber den Gang der Eispunktsdepression	273
Verschiedene Darstellung des Depressionsganges	276
Depressionen nach langer Ruhe im Eisbade	277
Zusammenstellung	278
114. Thermische Nachwirkungskoefficienten	279
115. Siedethermometer und Depression	281
116. Der Eispunkt ruhender Normalglas-Thermometer	284
117. Wirkung hoher Temperaturen	285
Grösse und Gang der Eispunktserhebung bei verschiedenen	
Thermometergläsern	286
Beständigkeit des gehobenen Eispunktes	291
Eispunktserhebung und Depressionskonstante	294
Vorübergehende Abnahme der Depressionsfähigkeit	295
Die Eispunktserhebung als Folge der Entspannung des	
Thermometerglases	296
Vergrösserung des Fundamentalabstandes	298
118. Vergleichung von Normalglasthermometern unter sich und mit	
anderen Quecksilberthermometern	300
Vergleichungen zwischen 0 $^{0}$ und 100 $^{0}$	300
Vergleichungen zwischen 100° und 300°	303
119. Vergleichung mit dem Luftthermometer	305
Endgültige Reduktion des Normalglasthermometers auf das	
Luftthermometer	307
Anwendung der Reduktion von Wiebe und Böttcher	
auf spätere Beobachtungen	308
120. Mittelbare Reduktionen auf das Luftthermometer	309
121. Reduktionsformel für Quecksilberthermometer	314
122. Relative Ausdehnung des Quecksilbers gegen Glas u. umgekehrt	315
Beobachtungen für $t=100^{0}$	315
Beobachtungen für Temperaturen über 1000	317
Berechnung der Versuche für Temperaturen über 1000 .	318

		Seite
	Reduktionen der Angaben hochgradiger Thermometer aus	
	Borosilikatglas auf die Skala des Luftthermometers	321
	123. Tafeln zur Reduktion der Angaben von Quecksilberthermometern	
	aus 16III, 59III und <i>verre dur</i> auf die Wasserstoffskala .	323
	124. Kompensationsthermometer	325
	Depressionsrest eines Kompensationsthermometers	325
	Herstellung von Kompensationsthermometern	327
	Beobachtungen	327
	125. Beobachtungen über die elastische Nachwirkung bei Glasarten	
	von verschiedener Zusammensetzung	329
	Biegungsversuche	330
	Ergebnisse der Biegungsversuche	331
	Piezometrische Versuche	332
	Torsionsversuche	333
	Darstellung des Ablaufes der Nachwirkung	.334
	126. Elastische Nachwirkung u. chemische Zusammensetzung des Glases	334
	127. Vergleich zwischen elastischer u. thermischer Nachwirkung des Gl.	335
	128. Zur Theorie der thermischen Nachwirkung des Glases	337
	Durch Erwärmen hervorgerufene Deformationen in der Wandung eines Hohlgefässes	229
	Nachwirkung der Erwärmungsdeformationen	338
	Einfluss der Nachwirkungen auf die Gefässgrösse	338
	Hypothese über die thermische Nachwirkung	339
	Prüfung an den Depressionskonstanten von Thermometer-	349
	gläsern	340
	129. Thermisch-elastische Nachwirkung	343
V		
Δ.	Chemisches Verhalten der Glasoberfläche	347-406
	var 7- and a day Classic Civil 1 1 1 137	347
	131. Zersetzung der Glasoberfläche durch Wasser  132. Fortsetzung: Prüfung der Glasoberfläche durch Farbreaktion	349
	Die Jodeosinprobe	351
	133. Fortsetzung: Eindringen von Wasser in die Glasoberfläche	351
	134. Fortsetzung: Untersuchung über das Verhalten von Probeschmel-	353
	zungen mit Kali und Natron	256
	D! D 1 1 1	356
	D' TY 1 1 1 1	357
	135. Fortsetzung: Vergleichende Untersuchung von Gebrauchsgläsern	358 360
	136. Fortsetzung: Gewichtsanalytische Bestimmung der dem Glase	300
	durch kaltes Wasser entzogenen Stoffe	362
	137. Fortsetzung: Titrimetrische und kolorimetrische Prüfung mit	302
	Jodeosin und Aether	363
	Titration mit Tausenstel-Normalsäurelösungen	364
	Kolorimetrische Alkalibestimmung	* 364
	138. Fortsetzung: Erste Anwendung der quantitativen Prüfung mit	J ,
	Jodeosin und Aether	365
	Vorversuche	365
	Technische Prüfung von Glasgefässen	369
	Chemische Zusammensetzung von sechs der untersuchten	
	Glasarten	370

#### Inhaltsverzeichnis.

Too Fortrotoung, Abgoindarta Priifung mit Todesein und Aether	271
139. Fortsetzung: Abgeänderte Prüfung mit Jodeosin und Aether .	371
140. Fortsetzung: Prüfung der Angreifbarkeit des Glases durch überhitztes Wasser	373
141. Fortsetzung: Verwitterung der Glasoberfläche	
	377
142. Fortsetzung: Prüfung an dem elektrischen Leitungsvermögen der durch Berührung von Glas und Wasser entstehenden Lösung .	378
Die untersuchten Glasarten	378
	380
Das Leitungsvermögen	
Der Reduktionsfaktor	380
Wasser in Flaschen	381
Geätzte Glasoberflächen	382
Glaspulver	382
Einfluss der Temperatur	385
Hygroskopisches Verhalten von Glaspulvern	386
Verbesserung einer Glasoberfläche durch lange Berührung	0.4
mit Wasser	386
143. Einwirkung der wässerigen Lösungen von Alkalien auf Glas .	388
144. Wirkung von Säuren auf Glas	391
Versuche bei 100°	391
Versuche mit überhitzten Säuren	392
Erklärung des Verhaltens der Kalkgläser gegen Säurelösungen	392
Verhalten von Bleigläsern	393
Verhalten der Gläser 16 <sup>III</sup> und 59 <sup>III</sup>	394
Wirkung reiner Schwefelsäure auf Glas	395
145. Wirkung von Salzlösungen auf Glas	395
Angriff durch Sodalösung	396
146. Jenaer Geräteglas	397
Die Haltbarkeit von Wasser in Jenaer Geräteglas	398
Das Verhalten des Jenaer Geräteglases gegen heisses Wasser	399
Massanalyse in Jenaer Gerätglas	399
147. Oberflächenspannung des Wassers in Kapillarröhren aus verschie-	0,,
denen Glasarten	402
XI. Elektrische und magnetooptische Eigenschaften des Glases .	407-419
148. Isolationsvermögen verschiedener Glasarten	407
149. Durchlässigkeit verschiedener Gläser und ihrer Bestandteile für	407
Röntgensche Strahlen	408
Einfluss der einzelnen Bestandteile des Glases	409
Einfluss der seltenen Erden	409
150. Ein für Röntgensche Strahlen leicht durchlässiges Glas	410
Einschmelzen von Platindraht	411
Versuche mit Röhren	411
151. Dielektricitätskonstante verschiedener Glasarten	411
Die Beobachtungen von Winkelmann	411
Neuere Beobachtungen	412
152. Elektrische Dispersion	415
153. Elektrische Absorption	417
154. Verdetsche Konstante optischer Gläser	417
Etalonglasplatten zur Messung magnetischer Felder	418
Register	420-429

## I. Einleitung.

gekrönten Bemühungen, durch Darstellung neuer Glassflüsse den gesteigerten Ansprüchen an dioptrische Instrumente gerecht zu werden. Schon Newton¹) hat es bündig ausgesprochen, "dass nicht die sphärische Gestalt der Gläser, sondern die verschiedene Brechbarkeit der Strahlen der Vollkommenheit der Fernrohre hinderlich ist", und dieser Satz gilt nicht für das Fernrohr allein. Die vereinte Kunst der Optiker und Glasschmelzer hat es freilich, entgegen dem berühmt gewordenen Irrtume Newton's, verstanden, die Farbenfehler zu vermindern. Es gelang, die farbigen Brennpunkte auf der Achse eines zweiteiligen Objektivs in einem sekundären Spektrum paarweise zu vereinigen, und Gauss konnte zeigen, dass auch die sphärischen Störungen in diesem Spektrum, wenigstens bei Fernrohrobjektiven, mit den zu seiner Zeit bekannten Glasarten sich auf ein geringes Mass zurückführen liessen.

Die durch die optischen Forderungen veranlasste Entwickelung der Glasschmelzkunst hat indessen lange Zeit hindurch nicht vermocht, die engen Grenzen einer einförmigen Reihe von Crown und Flint durch wesentlich neue Schmelzungen zu überschreiten. "Zweimal²) im Laufe dieser ganzen Entwickelung ist ernstlich der Versuch gemacht worden, das Glas nach der optischen Seite hin wesentlich zu ändern und zu verbessern: einmal von Fraunhofer, das andere Mal von Harcourt, einem englischen Geistlichen. Alle übrigen Bemühungen, die grossen Preise, welche Regierungen und Korporationen auf dieselben gesetzt haben, verfolgten das freilich in seiner Art nicht minder wichtige Ziel, den technischen Darstellungsprozess des Glases zu vervollkommnen, und die Reihe der schweren Flintgläser zu erweitern. Fraunhofer, der in Verbindung mit Guinand bekanntlich auch in den letztgenannten Beziehungen Hervorragendes leistete, hat die Resultate spektrometrischer Bestimmung von sieben

1) Optik, Prop. VII. Lehrs. 6.

<sup>2)</sup> Czapski, Zeitschr. f. Instrumentenk. 6. 341. (1886.) Hovestadt, Jenser Glas.

Glasarten veröffentlicht, unter denen zwei: das sogenannte, Flint Nr. 13' und "Crown Lit. M" erhebliche Verbesserungen in Bezug auf die Aufhebung des sekundären Spektrums aufweisen. Er scheint aber über die Darstellung dieser Glasarten im kleinen nicht hinausgekommen zu sein; man hat von ihrer wirklichen Schmelzung im Hafen und Verwendung zu Objektivscheiben nie etwas gehört, sei es, dass die Schwierigkeiten der Darstellung im grossen nicht zu überwinden waren, sei es, dass die mechanischen Qualitäten dieser Gläser sie zu optischen Zwecken untauglich machten."

"So blieb denn dieser Versuch für die praktische Optik ohne Folgen. Nicht viel besser ging es dem zweiten, der von Harcourt herrührte. Stokes hat über dessen Versuche an die British Association 1871 und 1874 Bericht erstattet 1). Aus demselben ist zu erkennen, dass Harcourt, der von 1834 an, ein Vierteljahrhundert lang, mit grosser Ausdauer diese Versuche fortgesetzt und an 166 verschiedenartige Schmelzungen gemacht hat, in vielen Punkten durchaus auf der richtigen Fährte war, in anderen allerdings sich geirrt hat. Sein Unternehmen ist offenbar daran gescheitert, dass die ihm zu Gebote stehenden technischen Hilfsmittel unzureichend waren. Es gelang ihm nicht, diese Schmelzungen kleiner Quantitäten genügend homogen zu machen, um an ihnen hinterher scharfe spektrometrische Bestimmungen vornehmen zu können. Die Unsicherheit und Unvollkommenheit der nach der Kompensationsmethode vorgenommenen optischen Charakterisierung der Versuchsschmelzungen wirkte zurück auf das Experiment selbst, für welches aus einer so mangelhaften Charakteristik keine genügenden Fingerzeige zu entnehmen waren. Das äussere Resultat seiner Arbeiten waren zwei ,fast fehlerfreie' dreizöllige Scheiben von 'Titanglas' und zwei von Boratglas, aus welchen ein dreifaches Objektiv gefertigt werden sollte. Bei der Ausführung musste die eine Titanglasscheibe noch verworfen und durch eine Scheibe aus gewöhnlichem Crown ersetzt werden. Das fertige Objektiv war zwar sonst in seiner Wirkung nicht so gut wie eines aus tadellosen Gläsern, genügte aber vollkommen, um die Möglichkeit einer Wegschaffung des sekundären Spektrums nachzuweisen."

2. Einige Jahre später, als Stokes zuletzt über Harcourts Versuche berichtet hatte, veröffentlichte Abbe eine eingehende Erörterung über die genaueren Forderungen, von deren Erfüllung ein wirklicher Fortschritt in den Leistungen der wichtigsten optischen

<sup>1)</sup> Czapski verweist zugleich auf einen Bericht von Safarik über Bestrebungen auf dem Gebiete des Fernrohrs, Vierteljahrsschr. d. astron. Ges. 17, 13. (1882).

Instrumente abhängig sei. Knüpfen seine Worte auch zunächst an das Mikroskop an, so sind sie doch für andere dioptrische Systeme fast ebenso massgebend. Er gelangt zu folgendem Schlusse<sup>1</sup>):

"Die fernere Vervollkommnung des Mikroskops im Punkte der dioptrischen Wirkung erscheint demnach hauptsächlich auf die Fortschritte der Glasschmelzkunst gestellt und im besonderen davon abhängig, dass letztere optisch verwendbare Glasarten herstellt, bei denen der Gang der Farbenzerstreuung einer Aufhebung des sogenannten sekundären Spektrums günstiger ist und bei welchen Dispersion und mittlerer Brechungsindex ein anderes Verhältnis zu einander zeigen als bei den jetzigen Glasarten."

"Die Hoffnung nun, dass solchen Ansprüchen in einer näheren oder ferneren Zukunft einmal genügt und damit für das Mikroskop, wie auch für die anderen optischen Instrumente, die Bahn einer wesentlichen Vervollkommnung eröffnet werden möchte, darf sich auf ganz bestimmte Thatsachen stützen. Die Art, wie in den jetzt vorliegenden Glasarten die Merkmale der Lichtbrechung und der Farbenzerstreuung auftreten, braucht keineswegs als eine Naturnotwendigkeit angesehen zu werden, denn es giebt unter den natürlichen Mineralien wie unter den künstlich dargestellten chemischen Verbindungen durchsichtige Substanzen genug, welche wesentlich abweichende Eigenschaften in Bezug auf Brechung und Dispersion darbieten, nur dass sie anderer Rücksichten wegen für die Optik nicht wohl verwendbar sind. Auch haben Versuche zur Herstellung von Glasflüssen mit geringerer sekundärer Dispersion, welche vor mehreren Jahren in England unter Leitung von Stokes unternommen wurden, obwohl sie für die Praxis resultatlos geblieben sind, beachtenswerte Winke über die spezifische Wirkung gewisser Basen und Säuren auf die Lichtbrechung ergeben. Die Einförmigkeit, welche gegenwärtig die Glasarten in ihren optischen Eigenschaften zeigen, dürfte also wohl vorwiegend darin begründet sein, dass die Glasfabrikation bis jetzt nur eine geringe Zahl von Materialien - ausser Kieselsäure, Alkali, Kalkerde und Blei, kaum andere als etwa noch Thonerde und Thallium - für die Herstellung der optischen Glasflüsse in Gebrauch genommen hat, und man wird mit einiger Zuversicht auf eine grössere Mannigfaltigkeit der Erzeugnisse rechnen können, wofern einmal die Glasschmelzkunst, geleitet von einem methodischen Studium der optischen Merkmale vieler chemischen Elemente in ihren Verbindungen, aus diesem engen Kreise herausgetreten sein wird."

<sup>1)</sup> Die optischen Hilfsmittel der Mikroskopie, Bericht über d. wissensch. Appar, auf d. Londoner intern. Ausstellung i. J. 1876. I. 417. (Braunschweig 1878.)

"Leider scheint, so wie die Verhältnisse gegenwärtig liegen, wenig Hoffnung, dass schon die nächste Zukunft nennenswerte Fortschritte in dieser Richtung bringen werde. Die Erwägung der hier vorliegenden Ansichten weist auf eine Sachlage hin, die für viele wissenschaftliche Interessen ernstliche Gefahren einschliesst. Die Fabrikation der optischen Glasarten ist seit längerer Zeit nicht mehr sehr entfernt von einer Art Monopolisierung, wenigstens ist diese Kunst in der Hand von so wenigen, dass von einer eigentlichen Konkurrenz kaum die Rede sein kann. Seit die Daguetsche Glasschmelze eingegangen ist, giebt es überhaupt nur noch zwei Institute dieser Art, welche für den allgemeinen Bedarf arbeiten, da das dritte, von Utzschneider und Fraunhofer gegründete — das einzige in Deutschland — auschliesslich im Dienste einer optischen Werkstatt geblieben ist."

"Nun hat allerdings diese Kunst, wie man anerkennen muss, auch innerhalb der letzten Jahrzehnte in mehreren Rücksichten sehr bedeutende Fortschritte gemacht. Nicht nur werden jetzt die gewöhnlichen Arten des Crown- und Flintglases in Hinsicht auf Reinheit, Homogenität und Farblosigkeit in einer früher nicht erreichten Vollkommenheit geliefert, es hat auch die Reihe der optisch verwendbaren Glasarten nach der einen Seite hin eine wichtige Erweiterung erfahren durch die Herstellung von Flintgläsern, welche die älteren in der Höhe der Lichtbrechung und der Dispersion bedeutend übertreffen. Diese Fortschritte liegen aber durchaus auf dem Wege einer überkommenen Tradition. Darüber hinauszugehen und die praktische Optik durch Materialien mit neuen Eigenschaften zu bereichern, hat die Glastechnik augenscheinlich nicht unternommen, und bei dem Mangel einer ernstlichen Konkurrenz bietet das geschäftliche Interesse den Inhabern dieser Technik auch schwerlich einen besonderen Antrieb, Ziele zu verfolgen, welche nicht sichere Vorteile in Aussicht stellen. Bedenkt man nun noch ausserdem, wie misslich es an sich schon ist, dass eine so wichtige, für viele Wissenschaften ganz unentbehrliche Industrie - so zu sagen - auf wenigen Augen steht und dass unter solchen Umständen unglückliche Zwischenfälle selbst ihren gesicherten Fortbestand in Frage stellen und eine ernstliche Kalamität hervorrufen könnten, so muss es für die Optik und für alles, was mit deren Interessen Berührung hat, als eine Lebensfrage erscheinen, dass in der Zukunft jenem Arbeitsfelde eine grössere Zahl von Kräften zugeführt und damit zugleich ein lebhafterer Wettstreit, ein stärkerer Antrieb zum Fortschritt auf demselben, hervorgerufen werde,"

"Man wird schwerlich darauf rechnen dürfen, dass die Privatinitiative ohne einen kräftigen äusseren Impuls diesem Bedürfnis
wirksam genügen werde, bevor noch die Situation viel ungünstiger
geworden ist. Unternehmungen solcher Art sind mit so grossen
Schwierigkeiten verknüpft, machen so bedeutenden materiellen Aufwand nötig, und ihr Erfolg steht, selbst im günstigen Falle, so sehr
in der Ferne, dass sie auch für unternehmende Leute wenig Verlockendes haben können. Ein grösserer Aufschwung der in Rede
stehenden Industrie wird vielmehr kaum anders als dadurch zu erwarten sein, dass für ihre Förderung öffentliche Mittel, sei es durch
Korporationen, sei es von seiten eines Staates, in ausgiebiger Weise
in Bewegung gesetzt werden."

"Es dürfte hier ein Feld sein, auf welchem namentlich gelehrte Körperschaften, welche in der Lage sind, wissenschaftliche Bedürfnisse durch materielle Hilfe zu fördern, eine in hohem Grade erspriessliche und dankbare Aufgabe erfüllen könnten, denn von der Glastechnik, von ihrer dauernden Leistungsfähigkeit und ihrem weiteren Fortschreiten sind grosse und mannigfache Interessen abhängig. Es ist keineswegs die Mikroskopie allein, die hier in Betracht kommt; in gleichem Grade sind dabei alle Wissenschaften und Künste beteiligt, welche auf die Benutzung optischer Hilfsmittel angewiesen sind."

3. Diese Ausführungen Abbes veranlassten Schott, der mit der Glasfabrikation im allgemeinen durch Studium und Familientradition vertraut war, das bezeichnete Ziel ins Auge zu fassen. Er wandte sich zu dem Zweck an Abbe selbst und beide begannen im Jahre 1881 in gemeinsamer Arbeit das Studium der weitschichtigen Frage. Was sich daraus entwickelt hat, ist von den Beteiligten selbst in grossen Zügen erzählt, als sie, fünf Jahre später, ihre Erfolge in den Dienst der Oeffentlichkeit stellten. Die "Vorbemerkungen" zu dem ersten "Verzeichnis" des glastechnischen Laboratoriums in Jena, ausgegeben im Juli 1886, haben folgenden Wortlaut:

"Das industrielle Unternehmen, welches hiermit zuerst in die Oeffentlichkeit tritt, ist hervorgegangen aus einer wissenschaftlichen Untersuchung über die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften der amorph erstarrenden Schmelzverbindungen von ihrer chemischen Zusammensetzung, welche seitens der Unterzeichneten in der Absicht unternommen wurde, die chemisch-physikalischen Grundlagen der Darstellung optischen Glases ans Licht zu bringen. Diese Arbeit wurde im Januar 1881 begonnen und auf Grund eines verabredeten

Planes in der Art gemeinsam betrieben, dass Dr. Schott in seiner damaligen Heimat, Witten i. W., die betreffenden Versuchs-Schmelzungen ausführte, während die optische Untersuchung der erhaltenen Schmelzproben mittelst spektrometrischer Messung hier in Jena durch Prof. Abbe, bezügl. dessen Assistenten Herrn Dr. Riedel, bewirkt wurde."

"Die Schmelzungen wurden in diesem Stadium in ganz kleinem Massstab (nicht mehr als 20 bis 60 Gramm Masse) ausgeführt und waren allein auf das Ziel gerichtet, möglichst alle chemischen Elemente, welche in irgend einer Form in amorphe Schmelzverbindungen eintreten können, hinsichtlich ihres Einflusses auf Brechungsvermögen und Dispersion dieser Verbindungen genau zu studieren."

"Auf diesem Wege hatten sich bis gegen Schluss jenes Jahres hin eine Reihe von Thatsachen in betreff der spezifischen optischen Wirkung gewisser Stoffe ergeben, welche Aussichten eröffneten auf Glasarten von neuen, für manche Anwendungen vorteilhafteren optischen Eigenschaften, als das gebräuchliche Crown- und Flintglas darbietet."

"Um diese Ergebnisse für die praktische Optik so weit als möglich nutzbar zu machen, wurde die Fortsetzung der Arbeit beschlossen, und zwar mit dem neuen Programm: auf die gewonnenen chemischoptischen Grundlagen hin planmässig Glasflüsse zu kombinieren, welche in den optischen Eigenschaften den verchiedenen Desideraten der Optik thunlichst genügen und dabei nach ihrer sonstigen physikalischen Beschaffenheit — Härte, Unveränderlichkeit, Farblosigkeit — eine regelmässige Verwendung in der Praxis zulassen möchten. Zu diesem Behufe verlegte Dr. Schott im Frühjahr 1882 seinen Wohnsitz nach Jena, wo wir ein besonderes Laboratorium mit allen für Schmelzarbeiten erforderlichen Hilfsmitteln in einem für den Zweck eigens gemieteten Gebäude einrichteten. Mit Hilfe von Gas-Schmelzöfen und durch Motor betriebenem Gebläse konnten hier Schmelzversuche in dem erforderlichen grösseren Massstab — bis zu Quantitäten von ca. 10 Kilo — ausgeführt werden."

"Unter Mitwirkung eines jüngeren Chemikers für die analytischchemischen Untersuchungen, welche mit den synthetischen Arbeiten Hand in Hand gehen mussten, und eines ständigen Arbeitsgehilfen wurden die Versuche in diesem Laboratorium bis gegen Ende des Jahres 1883 fortgeführt und dabei hauptsächlich zwei selbständige Aufgaben verfolgt, welche uns durch die Bedürfnisse der praktischen Optik als Direktiven für die Arbeit von selbst an die Hand gegeben waren." "Die erste Aufgabe betraf die Darstellung von Crown- und Flintglas-Paaren mit möglichst proportional gehender Dispersion in den verschiedenen Abschnitten des Spektrums — zum Zwecke der Ermöglichung eines vollkommeneren Grades der Achromasie, als das bisher benutzte optische Glas zu erreichen gestattet, also zur Beseitigung oder Verminderung der starken sekundären Farbenabweichung, welche die Silikatgläser, wegen des disproportionalen Ganges der Farbenzerstreuung im Crown und im Flint, bei allen achromatischen Kombinationen bekanntlich übrig lassen."

"Die zweite Aufgabe, der wir nicht mindere Wichtigkeit beilegten, obwohl der Gegenstand derselben bisher kaum als ein Bedürfnis der Optik in weiteren Kreisen zum Bewusstsein gekommen ist, bezog sich auf die Erzielung einer grösseren Mannigfaltigkeit in der Abstufung der beiden hauptsächlichsten Konstanten, des Brechungsexponenten und der mittleren Dispersion, beim optischen Glase."

"Die bis dahin allein in Anwendung gebrachten Silikat-Gläser zeigen, der Einförmigkeit ihrer chemischen Konstitution entsprechend das Bild einer einfachen Reihe, in welcher, vom leichtesten Crown bis zum schwersten Flint fortschreitend, die Dispersion immer zunimmt in dem Masse, als der Brechungsexponent zunimmt — bis auf ganz geringe, praktisch fast gleichgültige Abweichungen."

"Die theoretische Bearbeitung dioptrischer Aufgaben stellt aber ausser Zweifel, dass die Ausführung solcher Konstruktionen, bei welchen vielerlei Bedingungen gleichzeitig zu erfüllen sind, eine wesentliche Erleichterung erfahren würde, wenn dem Optiker Glasarten zur Auswahl ständen, in welchen die Dispersion bei gleichem Brechungsindex oder der Brechungsindex bei gleichbleibender Dispersion einer erheblichen Abstufung fähig ist. In Rücksicht hierauf musste es also als ein Fortschritt erscheinen — wenn auch die Verwirklichung desselben in der Praxis erst allmählich zu erwarten steht weil hierzu eine wesentliche Weiterbildung der theoretischen und rechnerischen Unterlagen für die Ausführung der Konstruktionen unentbehrlich sein wird - dass die planmässige Verwendung einer grösseren Zahl von chemischen Elementen zur Darstellung von Glasflüssen die Möglichkeit bietet, Abstufungen der erwähnten Art herbeizuführen, also die Mannigfaltigkeit der verfügbaren Glasarten, welche bisher wesentlich linearen Charakters war, wenigstens an einigen Stellen nach zwei Dimensionen auszudehnen."

"Inwieweit die Versuche nach den beiden hier bezeichneten Richtungen hin zu Resultaten geführt haben, wird aus dem im folgenden gegebenen Verzeichnis von dargestellten und regelmässig darstellbaren Arten optischen Glases ersichtlich."

"Indem wir uns vorbehalten, die wissenschaftlichen Ergebnisse dieser Arbeiten, welche die chemisch-optischen Grundlagen für die Darstellung der verschiedenen Glasarten enthalten, demnächst im Zusammenhang zu veröffentlichen, sei hier nur bemerkt, dass diese Ergebnisse im wesentlichen bis zum Herbst des Jahres 1883 festgestellt waren, und dass die ganze Untersuchung als eine wissenschaftliche Vorarbeit für die rationelle Darstellung des optischen Glases auch damals schon zum Abschluss würde gebracht worden sein, wenn nicht um diese Zeit seitens mehrerer hervorragender Gelehrten uns die Anregung geworden wäre, die Einführung der erlangten Resultate in die Praxis alsbald selbst in die Hand zu nehmen und in unmittelbarem Anschluss an die vorangehende Laboratoriumsarbeit die fabrikationsmässige Herstellung optischen Glases zu versuchen."

"Infolgedessen wurde von uns in Gemeinschaft mit den Herren Dr. Carl Zeiss und Dr. Rod. Zeiss in Jena — welche unsere Arbeiten schon von Beginn an auf das wirksamste unterstützt hatten — die Errichtung einer Glasschmelzerei mit allen Einrichtungen zu fabrikationsmässigem Betrieb am hiesigen Orte unternommen, um in dieser, nachdem sie im Herbst des Jahres 1884 betriebsfähig hergestellt war, die Produktion des optischen Glases — und zwar sowohl der bisher gebräuchlichen Glasarten wie der neu dargestellten Kombinationen — im Grossen vorzubereiten."

"Die Durchführung der erforderlichen sehr kostspieligen Versuche im fabrikatorischen Massstabt wurde uns aber ermöglicht durch eine wiederholte sehr namhafte Subvention aus Mitteln des preussischen Staates, für deren liberale Bewilligung wir dem Königl. preussischen Unterrichtsministerium und dem Landtage des Königreichs zu hohem Danke uns verpflichtet wissen."

"Nach Ueberwindung grosser und zahlreicher Schwierigkeiten, wie sie naturgemäss den Zutritt zu einem Gebiet der Technik hemmen müssen, auf welchem einem neuen Unternehmen die Erfahrungen der Vorgänger völlig verschlossen bleiben und Alles aus eigenen Kräften erlernt werden muss, ist diese in Jena errichtete Produktions-Stätte für optisches Glas nunmehr durch einen längeren internen Betrieb genügend gekräftigt, und hat auch schon ihre technische Leistungsfähigkeit seit nahezu einem Jahre im Verkehr mit den meisten optischen Werkstätten Deutschlands hinreichend erprobt, um jetzt in die öffentliche Konkurrenz eintreten zu können."

4. Der unmittelbare Erfolg des jungen Unternehmens bestand darin, dass es die blühende optische Industrie Deutschlands in der Beschaffung ihres wichtigsten Rohstoffes vom Auslande unabhängig machte: bereits 1888 deckte es fast den gesamten einheimischen Bedarf an optischem Glase. Zugleich begann auch die Ausfuhr seiner Erzeugnisse ins Ausland.

Inzwischen waren die mühevollen optischen Aufgaben noch durch andere vermehrt worden, die mit ihnen nichts gemein hatten. Die vielfach beklagte stetige Verschlechterung der deutschen Glasthermometer veranlasste die an die Jenaer Schmelzerei gerichtete Aufforderung, sich auch der Verbesserung des Thermometerglases anzunehmen, wozu man sich, wenngleich nicht ohne einige Ueberwindung, entschloss. Im März 1883 machte Schott die erste auf dieses Ziel gerichtete Probeschmelzung und im Herbst 1884 konnten die ersten verbesserten Glasröhren für Thermometer in den Handel gebracht werden. Indessen sind die Arbeiten über die thermometrischen Eigenschaften verschiedener Schmelzungen noch eine lange Reihe von Jahren hindurch fortgesetzt worden.

Unter solchen Umständen erscheint es begreiflich, wenn die in Aussicht gestellte Veröffentlichung über die wissenschaftlichen Ergebnisse der chemisch-optischen Arbeiten sich verzögert hat und in dem ursprünglich wohl beabsichtigten Umfange nicht zur Ausführung gelangt ist. Doch hat Schott in einem im Jahre 1888 in Berlin gehaltenen Vortrage<sup>1</sup>) eine Reihe der wichtigsten Punkte erörtert.

Zu Beginn der Arbeiten von Abbe und Schott gab es nur fünf glasbildende Oxyde, deren optische Wirkung genauer bekannt war: Kieselsäure, Kali, Natron, Bleioxyd, Kalk. Der Einführung weiterer Elemente standen die Anforderungen, die an optisch verwendbare Gläser gestellt werden müssen, erschwerend im Wege.

Der Glasfluss muss so zusammengesetzt sein, dass er die Wandung des Schmelzgefässes nicht zu stark angreift und so Fremdstoffe in seine Masse aufnimmt.

Elemente, die bei hoher Temperatur in Dampfform entweichen, erschweren die Gewinnung eines schlieren- und wellenfreien Glases.

Weder im Schmelzprozess, noch während der Abkühlung dürfen Trübungen, Krystallausscheidungen oder Bläschen auftreten.

Veränderungen dieser Art darf das Glas auch nicht zeigen, wenn es von neuem bis zu eben beginnender Schmelzung erwärmt wird; denn das Wiedererweichen ist notwendig, um einem rohen Glasstück die zu seiner Verwendung geeignete Form zu geben.

I) Ueber Glasschmelzerei für opt. und andere wissensch. Zwecke. Verein zur Beförderung des Gewerbefleisses, 4. Juni 1888.

Es muss möglich sein, die bis zum Erweichen erhitzte Glasmasse spannungsfrei in den festen Zustand überzuführen.

Die Glasoberfläche darf durch feuchte Luft nicht angegriffen werden, also nicht hygroskopisch sein.

Der Glaskörper soll farblos und endlich hart genug sein, um die mechanische Bearbeitung durch Schleifen und Polieren zu gestatten.

5. Ausser der Kieselsäure sind nur noch die Borsäure, die Phosphorsäure und allenfalls die Arsensäure als glasgebende saure Oxyde bekannt. Obgleich die Meinung herrschte, dass sie nur hygroskopische Gläser liefern, wurde doch, in der begründeten Annahme, dass diese Verhältnisse noch nicht genügend aufgeklärt seien, zunächst versucht, den optischen Wirkungswert von Phosphorsäure und Borsäure in Verbindung mit möglichst vielen Metalloxyden zu ermitteln. Die Schmelzungen wurden in ganz kleinen Porzellantiegeln von 20—30 ccm Inhalt auf einem gewöhnlichen Laboratoriumsgasgebläse ausgeführt. Es war indessen, trotzdem die Schmelzen stets durchmischt wurden, in den meisten Fällen nicht möglich, Glasstückchen von genügender Grösse und Homogenität zu erhalten, um eine vollständige spektrometrische Messung vornehmen zu können. Doch blieb kein Zweifel, dass sich durch die beiden Säuren wesentliche Abstufungen in der Brechung und Dispersion erreichen liessen.

Der nächste Schritt ging dahin, etwas grössere Mengen der Probeschmelzungen darzustellen. Vortreffliche Dienste that hierbei die von Fletcher eingeführte und nach ihm benannte Einrichtung des Gasofens. Sie lieferte anfangs, noch im kleinen ausgeführt und mit dem Blasebalg betrieben, Glasmengen bis zu 150 g. Als sie vergrössert war und mit einem Motorgebläse ausgestattet wurde, brachte man es auf Mengen von 10 kg, und schliesslich sind im Fletcherofen Glasmengen von 25 kg erschmolzen worden. Als Schmelzgefässe wurden Tiegel aus Porzellan und Chamotte benutzt.

So wurden nach und nach ausser den sechs herkömmlichen Elementen: Silicium, Kalium, Natrium, Blei, Calcium, Sauerstoff im ganzen 28 neue Elemente mit wenigstens 10 Prozent in Glasflüsse eingeführt, nämlich: Bor, Phosphor, Lithium, Magnesium, Zink, Cadmium, Barium, Strontium, Aluminium, Beryllium, Eisen, Mangan, Cer, Didym, Erbium, Silber, Quecksilber, Thallium, Wismut, Antimon, Arsen, Molybdän, Niob, Wolfram, Zinn, Titan, Uran, Fluor.

6. Es war bald zu erkennen, dass der Einfluss der verschiedenen Elemente gestatte, der an zweiter Stelle genannten optischen Forderung zu genügen: die bis dahin herrschende und nachteilig wirkende

Abhängigkeit zwischen Brechung und Dispersion zu vermindern. Dagegen zeigte sich, dass nur eine kleine Zahl von Elementen eine Handhabe bot, den ungleichen Gang der Dispersion in Crown und Flint zu beseitigen und damit das sekundäre Spektrum wesentlich zu verkürzen.

Der Borsäure ist die Wirkung eigentümlich, im Spektrum das Verhältnis des blauen Abschnittes zu dem roten zu verkleinern. Fluor, Kalium und Natrium wirken in umgekehrtem Sinne.

Bei den herkömmlichen Silikatgläsern gilt als Regel, dass das Flint, dem Crown in Brechungsindex und Dispersion überlegen, den blauen Abschnitt des Spektrums stärker dehnt als den roten.

Daraus ergiebt sich der Vorteil, der zu erzielen ist, indem man in die Flintgläser einen möglichst hohen Prozentsatz von Borsäure einführt. "So ist in der That die Borsäure die Grundlage für alle diejenigen Flintglassorten geworden, welche eine Verminderung des sekundären Spektrums geben sollen."

Schwieriger ist es, bei den Crowngläsern den blauen Spektralabschnitt, im Vergleich zu den roten, zu verlängern, um sie mit den Boratslinten in Uebereinstimmung zu bringen. Von den drei in diesem Sinne zu verwertenden Elementen weist das Natrium nur ganz geringe Wirkung auf. Das Kalium darf in nur mässigen Mengen, etwa bis zu 25—30 Prozent, in ein Silikatglas eingeführt werden, da es sonst die Nebenwirkung hat, das Glas hygroskopisch zu machen. Mehrfach auf dieser Grundlage hergestellte Schmelzungen zeigten überdies eine bei Crownglas unerwünschte Steigerung der Gesamtdispersion. "Vermutlich ist das von Fraunhofer hergestellte, im sekundären Spektrum verbesserte, aber verloren gegangene Crown Lit. M' wegen seiner hygroskopischen Beschaffenheit nie angewendet und mit der Zeit durch den Einfluss der Atmosphäre zerstört worden" 1).

Bei weitem am vorteilhaftesten würde die Einführung des Fluors sein, da es, ausser der verlangten relativen Dehnung des Spektrums im Blau, eine für die Rolle des Crowns sehr vorteilhafte Verminderung der ganzen mittleren Dispersion hervorruft.

"Sehr vielfältig von uns ausgeführte Versuche in dieser Richtung haben die Möglichkeit dargethan, farblose Glasflüsse mit reichlichem Fluorgehalt, gebunden an Lithium, Barium, Calcium, Aluminium mit Phosphorsäure, zu erzeugen, allein man musste von der Benutzung silikatischer Schmelzgefässe absehen, da sich sonst eine Zersetzung

I) Czapski vermutet in Fraunhofers "Flint Nr. 13" ein Borosilikat, das ebenfalls nicht haltbar gewesen sei. Zeitschr. f. Instrumentenk. 6. 358. (1886).

der Fluoride, unter Entwickelung von Fluorsiliciumgas aus der Masse, einstellte. Zur Gewinnung des Materials für unsere Versuche haben wir grössere Tiegel und Rührer aus Platin benutzt. Aber auch bei diesen machte sich durch den Einfluss des Sauerstoff- und Feuchtigkeitsgehaltes der Luft während des Rührprozesses die Entwickelung einer stechend riechenden Fluorverbindung bemerkbar, welche während der Abkühlung die stetige Quelle von Aenderungen in der Homogenität der Masse war."

"Ehe man sich entschliessen wird, dieses für die Optik so hervorragend wertvolle Element für alle Zeit preiszugeben, dürfte man nicht unterlassen, einige weitere Versuche in grösserem Massstabe, die natürlich wegen Benutzung von Platinschmelzgefässen sehr kostspielig sein würden, auszuführen."

Noch bedarf es einer Bemerkung über die optische Wirkung der Phosphorsäure. Vergleicht man ein Phosphatglas mit einem Silikat von gleicher Dispersionsgrösse, so findet man keinen wesentlichen Unterschied im Gange der Dispersion, aber das Phosphat hat den grösseren Brechungsindex und eignet sich aus diesem Grunde besser als das Silikat zur Achromatisierung des Boratflints.

Stokes und Harcourt hatten die Wirkung der Borsäure richtig erkannt, schrieben aber den Einfluss der Phosphorsäure irrtümlich der Titansäure zu: ihr Titanglas enthielt als Grundlage immer Phosphorsäure. Es erklärt sich daraus, dass die auf Hopkinsons Veranlassung von Chance ausgeführte Schmelzung eines Titansilikatglases die gehegten Erwartungen nicht befriedigte<sup>1</sup>).

7. Beschränken sich die vorstehend wiedergegebenen Mitteilungen von Schott über den dioptrischen Einfluss der chemischen Elemente in Glasflüssen auf eine kurze Uebersicht von positiven Ergebnissen, so hat er doch bei anderer Gelegenheit über die Erfahrungen, die mit einem der Elemente, dem Lithium, gemacht wurden, genauere Angaben gemacht. Noch von Witten aus wurde die Studie über Lithiumglas veröffentlicht<sup>2</sup>), die einen Einblick in den Gang der Arbeit gewährt und, gerade weil sie im eigentlich springenden Punkte zu einem negativen Ergebnis führte, zugleich ein Urteil über das bei den Versuchen erforderliche Mass von Ausdauer gestattet.

Durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Lithium mit Kieselsäure ergab sich zunächst, dass Lithiumsilikat nicht amorph erstarrt, wie die Silikate des Kaliums und Natriums, sondern krystalli-

<sup>1)</sup> Czapski l. c. 359.

<sup>2)</sup> Verhandl. d. Vereins z. Beförd. d. Gewerbefl. 1882.

nisch, wie die Silikate der meisten Metalle. Zwei mit verschiedenen Mengen Borsäure erschmolzene Versuchsgläser waren zu wenig widerstandsfähig, als dass sie von irgend welchem Wert hätten sein können.

Hiernach wurden Schmelzungen in Aussicht genommen, die nur Natrium, Lithium und Kieselsäure enthalten sollten. Vorläufige Schmelzproben dienten zur Ermittelung des richtigen Verhältnisses zwischen Säure und Base, wobei sich die Zusammensetzung nach der allgemeinen Formel RO·2 SiO<sub>2</sub> als zweckmässig erwies; ein wesentlich grösserer Gehalt an Kieselsäure erhöhte den Schmelzpunkt so sehr, dass die vollständige Verflüssigung schwierig und die Läuterung des Flusses unmöglich wurde. Weiter ergab sich, dass die Einführung gleicher Aequivalente Lithium und Natrium, keine Gefahr der Entglasung mit sich brachte, worauf der Gehalt an Lithium noch merklich erhöht wurde, um die dem Metall eigentümlichen Wirkungen deutlicher hervortreten zu lassen.

Nachdem endlich noch durch mehrfache Probeschmelzungen die äusseren Bedingungen für die Gewinnung eines klaren Glases ermittelt waren, wurde an erster Stelle der folgende Satz verschmolzen:

Die optische Prüfung der Glasprobe durch Abbe ergab für Natriumlicht den Brechungsindex n=1,507; er ist also etwas kleiner als bei gewöhnlichem Silikaterown, und das Glas bot somit in dieser Richtung kaum etwas Neues. Zahlreiche Schlieren machten eine zuverlässige Bestimmung seiner Dispersion unmöglich.

Ueber zwei weitere Lithiumgläser, die Schott dann noch darstellte, geben die folgenden Zahlen Auskunft:

			II.	
Satz.		Berechnete Zusamme		enstellung des Glases.
$SiO_2$	120,0 g	$SiO_2$	73,71 0/0	Formel.
$Na_2CO_3$	42,4	$Na_2O$	15,23	4/10 Na <sub>2</sub> O ) 2 S:O
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	44,4	Li <sub>2</sub> O		$\binom{4}{10} \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Li}_2\text{O}} 2 \text{SiO}_2$
	206,8 g			,
		]	III.	
Satz.		Berec	hnete Zusamm	nensetzung des Glases.
SiO <sub>2</sub>	240,0 g	$SiO_2$	73,04 0/0	Formel.
$Na_2CO_3$	85,0		15,09	8/20 Na <sub>2</sub> O) 0 C:O
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100,0	Li <sub>2</sub> O	11,86	${}^{8/_{20}}_{13/_{20}} {}^{13/_{20}}_{Li_{2}O} $ 2 SiO <sub>2</sub>
	425,0 g			

Beide Sätze lieferten ein zwar etwas grün gefärbtes, aber sonst lauteres und scheinbar gutes Glas. Die Schmelzmasse war vier- bis fünfmal, in Zwischenzeiten von einer viertel bis zu einer halben Stunde, bei Weissglut mit Röhrchen aus unglasiertem Thon umgerührt worden, was die Beschaffenheit des Glases erheblich verbessert hatte.

Ueber den optischen Befund berichtet ein Auszug aus dem nach vorgenommener Prüfung von Abbe an Schott gerichteten Schreiben:

"Obgleich das Material noch weit von vollständiger Homogenität entfernt ist, wie Sie bei Betrachtung der polierten Stücke sich überzeugen werden, so ist seine Beschaffenheit doch sehr viel besser als diejenige der früheren Proben, und unter den Stücken des mit III bezeichneten Postens fand ich sogar ein Prisma, welches mit einiger Mühe eine genaue Bestimmung der Dispersion in den verschiedenen Teilen des Spektrums gestattete. Es ergab den absoluten Brechungsindex für die Fraunhofersche Linie D:

$$n_D = 1,5181$$

und die Differenzen für die Intervalle der Linien B, D, E, F, G:

$$\begin{array}{l} n_D - n_B = \text{ 0,00358} \\ n_E - n_D = \text{ 0,00329} \end{array} \} \; n_E - n_B = \text{ 0,00687} \\ n_F - n_E = \text{ 0,00280} \\ n_G - n_F = \text{ 0,00513} \end{cases} \; n_G - n_E = \text{ 0,00793}.$$

Die Differenzen sind bis auf 1-2 Einheiten der letzten Decimale zuverlässig."

"Unter den mit II bezeichneten Proben fand ich bis jetzt kein Stück, welches eine derartige vollständige Bestimmung der Dispersion gestattet hätte. Ich habe daher von dieser nur den Index für D nach seinem absoluten Werte erhalten:

$$n_D = 1,5133$$

und die Dispersion für das Intervall B bis F annähernd:

$$n_F - n_B = 0,00962,$$

wonach zu erwarten, vielmehr so gut wie sicher anzunehmen ist, dass die Dispersionen mit denjenigen von Probe III sehr nahe übereinstimmen."

"Um Ihnen eine Vorstellung zu geben, wie sich Ihr Lithiumglas zu den bisher bekannten Glasarten verhält, habe ich die hauptsächlichsten Data für eine Reihe von Glasarten nach meinen Messungen zusammengestellt, nämlich den absoluten Index für D, die

Dispersionen für die Farbenintervalle von B bis E und von E bis G und das Verhältnis dieser beiden partiellen Dispersionen bei jedem Glase".

Die von Abbe zusammengestellte Tabelle umfasst, ausser dem von Schott erschmolzenen Lithiumcrown, fünf Crowngläser von Feil, Chance und Daguet und sechs Flintgläser von Feil und Chance. Hier sind davon nur die Angaben über zwei Feilsche Crowngläser und Daguets Magnesiacrown wiedergegeben:

	$n_D$	$n_E - n_B$	$n_G - n_E$	k
Crown ordinaire	1,514	0,00680	0,00792	1,172
,, ,,	1,511	687	805	1,172
Lithiumcrown	1,518	687	793	1,154
Magnesiacrown	1,517	753	898	1,192

Die Werte k der letzten Spalte geben das Verhältnis der beiden vorhergehenden Dispersionen an.

"Sie ersehen hieraus, dass sich das Lithiumcrown weder in dem absoluten Werte der Brechung noch in der Gesamtdispersion von den gewöhnlichen Crownglasarten erheblich unterscheidet. Abweichend von diesen ist es nur in dem Verhältnis der Dispersionen in den beiden Teilen des Spektrums: 1,154 statt 1,172 bei den ihm zunächst stehenden Feilschen Gläsern. Diese Abweichung liegt gerade nach der entgegengesetzten Seite des Erwünschten; denn da bei allen Flintgläsern dieses Verhältnis über 1,2 geht und mit deren zunehmender Dispersion stark wächst, so ist ein Crown um so weniger geeignet, eine vollständige Aufhebung der Farben bei Herstellung achromatischer Kombinationen herbeizuführen, je niedriger bei ihm jene Ziffer k steht. Die sogenannte sekundäre Farbenabweichung, welche eben aus dem ungleichmässigen Gange der Dispersion bei Crown und Flint entspringt, wird umso grösser bleiben, je geringer k ist im Vergleich mit dem Werte, den dieses Verhältnis bei dem in Anwendung zu bringenden Flintglase zeigt. Daher ist eines der Hauptprobleme der Glasschmelzkunst: entweder Flintgläser darzustellen, die bei genügend grosser Gesamtdispersion einen niedrigen Wert von k zeigen; oder Crowngläser, welche bei genügend geringer Gesamtdispersion eine recht hohe Ziffer für jenes Verhältnis ergeben. Das im Handel längst nicht mehr zu habende und seit Daguets Tod nicht wieder dargestellte Magnesiacrown der Tabelle gilt deshalb für das beste Crownglas, welches überhaupt bis jetzt für die Verwendung zu grösseren Fernrohrobjektiven gemacht worden ist."

"Ich betrachte es als einen grossen Erfolg, dass es Ihnen gelungen ist, Probeschmelzungen in kleinen Tiegeln in solcher Qualität zu erhalten, dass eine vollständige optische Untersuchung des Produktes möglich ist. Feil, der doch ein berühmter, erfahrener Glasschmelzer ist, hat mir noch keine derartige Schmelzprobe geliefert. die auch nur eine annähernde Bestimmung der mittleren Dispersion gestattet hätte, geschweige denn eine zuverlässige Feststellung der partiellen Dispersion, wie ich sie bei der einen Ihrer Proben erhalten habe und von der anderen auch noch zu erhalten hoffe. Für den Fortschritt in der Herstellung optischen Glases scheint mir aber die Möglichkeit, brauchbare (d. h. optisch bestimmbare) Probeschmelzungen machen zu können, die wichtigste Voraussetzung, weil auf diese Weise allein ein methodisches Experimentieren möglich wird. Solange man alle Proben mit Quantitäten von 60-80 Pfd. machen muss, um nur ein brauchbares Untersuchungsprisma zu erhalten, wird von einem systematischen Probieren neuer Kombinationen so gut wie gar nicht die Rede sein können. In meinen Augen sind daher, trotz des negativen Resultates, diese Versuche mehr wert, als wenn Ihnen ein glücklicher Zufall eine wertvolle neue Glasart gebracht hätte."

8. Nehmen wir nach dieser Unterbrechung den von Schott in seinem Vortrage befolgten Gedankengang wieder auf, so gelangen, nach den spezifisch optischen Untersuchungen, die zeitraubenden, rein empirischen Arbeiten über die schon bezeichneten Nebenforderungen zur Besprechung, von deren Erfüllung die wirkliche Verwendbarkeit eines Glases mit vorteilhaften dioptrischen Eigenschaften durchaus abhängig ist.

In Phosphate und Borate durften Alkalien entweder gar nicht oder nur spärlich eingeführt werden, weil sonst die Zerstörung der polierten Oberflächen durch die Luftfeuchtigkeit unvermeidlich war. Doch konnte die Empfindlichkeit durch Zusatz von Thonerde, Zinkoxyd und Bariumoxyd soweit beseitigt werden, dass brauchbare Gläser entstanden. Manche Elemente liessen sich, unter Wahrung der optischen Eigenschaften, mit günstigem Erfolge durch andere ersetzen. Teils wegen der Seltenheit des Vorkommens, teils wegen der färbenden Wirkung musste eine Anzahl von Elementen ausgeschlossen werden.

Schliesslich gelang es, eine Reihe von Phosphaten, Boraten und Borosilikaten in kleinem Massstabe darzustellen.

Zur Durchmischung der Schmelzmasse diente ein quirlartiger Porzellankörper, der durch eine mechanische Einrichtung in lebhafte Rotation versetzt und gleichzeitig um 5-10 cm gehoben und gesenkt werden konnte; die Schmelzgefässe waren Porzellantiegel. Aber trotz der energischen Durchmischung, gelang es nicht, schlierenfreies Glas in grösseren Stücken zu gewinnen.

In der Hoffnung, etwas Vollkommenes zu erreichen, entschloss man sich, die hohen Kosten an einen Platintiegel von 3 1 Inhalt und einen Platinrührer von anderthalb Kilogramm Gewicht zu wenden. Der Erfolg war überraschend ungünstig: an der Berührungsfläche zwischen Glas und Platin entwickelten sich zahlreiche Gasblasen, und der rasch brüchig werdende Tiegel hielt nicht mehr als vier Schmelzungen aus. Spätere Versuche mit einem kleineren, starkwandigen Tiegel haben dann zwar gezeigt, dass das Platin doch verwendbar sei, aber seine Benutzung ist auf Borate beschränkt, da die Phosphate das Metall auflösen, um es bei der Abkühlung als graue Masse wieder auszuscheiden.

9. Ebenso schwierig wie unerlässlich ist es, optische Gläser spannungsfrei in den starren Zustand überzuführen. Das Jenaer glastechnische Laboratorium ist auf diesen für grössere Objektive ausserordentlich wichtigen Umstand durch eigene Erfahrung nachdrücklich aufmerksam gemacht worden. Eine Anzahl von Objektiven aus neuen Glasarten für astronomische Fernrohre, von C. Bamberg (in Berlin) geschliffen, waren aus anscheinend tadellosen und nach dem bis dahin üblichen Verfahren in einem grossen gemauerten Ofen gekühlten Glasscheiben hergestellt. Aber trotz aller auf die Ausführung verwendeten Sorgfalt gelang es nicht, bei der Einstellung auf Fixsterne die bekannten konzentrischen Beugungsringe zu erhalten. Die Prüfung im polarisierten Lichte liess als Ursache des Misserfolges die im Glase vorhandenen Spannungen erkennen.

Die dadurch veranlassten Versuche, die Abkühlungsmethode zu verbessern, führten schliesslich zu dem als Feinkühlung bezeichneten Verfahren. Ein in grossem Massstabe ausgeführter Thermoregulator erlaubt, durch automatische Regelung der Wärmequelle, sowohl bestimmte Temperaturen zwischen 350° und 477° beliebig lange einzuhalten, als auch einen Temperaturabfall innerhalb dieses Intervalls in beliebig langsamer Weise eintreten zu lassen. Zur Aufnahme des Glases dient ein dickwandiger cylindrischer Kupferkessel, der im Strome einer grossen Gasflamme liegt. Die Temperatur seines Innenraumes wird, im Anschluss an Regnaults Beobachtungen, durch die Dampfspannung des Quecksilbers bestimmt, die ihrerseits durch eine Quecksilbersäule in offener Röhre gemessen

wird. Die aufsteigende Quecksilbersäule dieses Dampfdruckthermometers wird zugleich als Triebkraft benutzt, um die Heizflamme zu regulieren. Durch Feinkühlung in diesem Thermoregulator gelang es; auch die neuen Glasarten, bei denen die herkömmlichen Methoden versagten, von Spannungen zu befreien.

"Die Maximaltemperatur, bei der jedes bisher zu unserer Verfügung stehende Glas vorhandene Spannungen auslöste, also wenigstens ganz geringe Erweichung eintrat, war 465°. Die Minimaltemperatur, unterhalb welcher jedes Glas vollkommen erhärtet ist, beträgt etwa 370°, so dass innerhalb des Intervalls von 370° bis 465° die Erstarrungstemperaturen aller bekannten Gläser liegen. Wir haben nun diesen Abfall um 95° von wenigen Tagen bis zu vier Wochen ausgedehnt, und es ist uns seit einiger Zeit gelungen, Kühlungsresultate zu erhalten, die weitaus günstiger sind als das, was man bisher unter den besten Verhältnissen erreicht hat"¹).

Zur Zeit, als diese Worte gesprochen wurden, hatte sich ein der Feinkühlung unterworfenes Objektiv von 6½ Zoll Oeffnung, mit verkürztem sekundären Spektrum, auf der Berliner Sternwarte in seinen Leistungen gegenüber älteren Objektiven bereits bewährt?). Es war gleichfalls aus der Werkstätte von Bamberg hervorgegangen, dessen selbstlose und durch keinen Misserfolg entmutigte Thätigkeit im Dienste des allgemeinen Fortschrittes seiner Kunst von Schott rühmend anerkannt wird.

10. Die Feinkühlung im Thermoregulator hat es auch möglich gemacht, ein in Paris schon vor vielen Jahren ausgeübtes Verfahren zur Formgebung bei Glaslinsen in den Jenaer Betrieb einzuführen. Das in Rotglut erweichte Glas wird dabei zwischen Metallschalen gepresst, welche ihm die Linsengestalt, mit einem oder zwei Radien,

I) Die sogenannten Erweichungspunkte, d. h. die niedrigsten Temperaturen, bei denen die verschiedenen Gläser ihre beim Erstarren entstandenen Spannungen allmählich verloren, bestimmte Schott an stark gespannten kurzen Cylindern mit ebenen Endflächen. Diese Glaskörper wurden im Thermoregulator 20—24 Stunden lang bestimmten Temperaturen ausgesetzt und dabei vorher und nachher im polarisierten Lichte beobachtet. Zeitschr. f. Instrumentenk. 11. 330. 1891.

Später hat Pulfrich beobachtet, dass in stark gespannten Glaskörpern schon bei 100° und im Verlaufe von anderthalb Stunden messbare Verschiebungen vor sich gehen können, die ohne Zweifel mit einer teilweisen Entspannung verbunden sind. Mitteil. von Schott, Vortr. vom 4. April 1892 im Ver. z. Beförd. d. Gewerbefl.

<sup>2)</sup> Als ein Erfolg der Methode sind auch die Glasscheiben für grosse Objektive, von etwa anderthalb Meter Durchmesser und 7—9 Centner Gewicht, zu verzeichnen, die später in Jena hergestellt worden sind.

möglichst annähernd geben. Solche gepresste Linsen sind, wenn sie nur der gewöhnlichen Ofenkühlung unterworfen werden, für eine Verwendung in besseren Instrumenten durchaus ungeeignet. Ihre Spannung ist zuweilen so gross, dass sie bei Beginn des Schleifens ohne weiteres in viele kleine Stücke zerspringen. Erst durch Feinkühlung können auch solche Linsen spannungsfrei hergestellt werden. Ganz irrig ist die verbreitete Ansicht, als ob die bei gepressten Linsen beobachtete Spannung durch den auf das erweichte Glas ausgeübten Druck hervorgerufen würde<sup>1</sup>). In neuerer Zeit hat man in Jena das Pressverfahren wieder verlassen, weil es für grössere Linsen weniger geeignet und für kleinere nicht recht lohnend schien.

11. Zum Schlusse giebt Schott<sup>2</sup>) eine Uebersicht über die technischen Einrichtungen und den Betrieb zur Darstellung gewöhnlichen optischen Silikatglases, wie sie 1888 in der Jenaer Schmelzerei bestanden. Hier sollen daraus die wichtigsten Punkte über den Verlauf einer Schmelzung hervorgehoben werden.

Der gut getrocknete Schmelzhafen wird ganz allmählich, im Verlaufe von vier bis fünf Tagen, bis zur Rotglut erhitzt und in den Schmelzofen gebracht. Nachdem er hier in fünf bis sechs Stunden bis zur Schmelztemperatur des Glases erhitzt ist, legt man zuerst die von früheren Schmelzungen erübrigten Glasreste hinein; sind diese geschmolzen, so wird, unter Anwendung eines grossen eisernen Löffels die Innenwand des Hafens verglast. Hierauf beginnt man, das Gemenge der Rohstoffe, den sogenannten Glassatz, einzutragen; ist die erste Lage eingeschmolzen, so folgen weitere, bis der Hafen gefüllt ist.

Nunmehr beginnt das Lauterschmelzen, das sich, bei hoher Temperatur, in der Regel in sechs bis acht Stunden vollzieht. Die Einhaltung der richtigen Temperatur während dieser Periode erfordert ein hohes Mass von Sorgfalt und Erfahrung: ein zuviel rächt sich durch Zerstörung der Hafenwand und Aufnahme von Thon in das Glas, beim entgegengesetzten Fehler verschwinden die Bläschen nicht aus dem Glase.

Nach dem Lauterschmelzen mässigt man die Feuerung eine Zeit lang, entfernt durch das sogenannte Abfeinen die an der Oberfläche sich sammelnden thonerdereichen Anteile, legt den rotwarmen

I) "Der Einfluss der Abkühlung auf das optische Verhalten des Glases und die Herstellung gepresster Linsen in gut gekühltem Zustande." Mitteil, aus d. glastechn. Laborat. in Jena, Dezember 1889.

<sup>2)</sup> Vortrag vom 4. Juni 1888.

Rührer, einen Hohlcylinder aus Thon von 10—12 cm Durchmesser, ins Glas und lässt die an ihm sich entwickelnden Gasblasen aufsteigen. Nach etwa einer Stunde beginnt die Durchmischung mit dem Rührer, wobei ein langes, innen mit Wasser gekühltes, eisernes Rohr als Handhabe dient. An der Glasmacherpfeife geblasene kleine Probefläschchen lassen erkennen, ob das Glas hinreichend geläutert ist, worauf dann, bei fortschreitender Abkühlung, in drei bis fünf Stunden das Fertigrühren erfolgt.

Ist die Erkaltung so weit vorgeschritten, dass der Rührer sich nur noch schwer bewegen lässt, so entfernt man diesen, hebt den Hafen, der mit seinem Inhalt 15—20 Centner wiegt, aus dem Ofen und fährt ihn auf einen Chamottestein, wo er sich, eine halbe bis dreiviertel Stunden lang, freistehend abkühlt.

Hiernach bringt man den Hafen in den Temperofen, in dem der zur nächsten Schmelzung dienende leere Hafen vorgewärmt ist. Er kühlt sich hier in weiteren drei Tagen völlig ab, und sein Inhalt zerspringt gewöhnlich in viele grössere und kleinere Stücke. Diese werden sorgfältig durchsucht und schlierige Teile durch Abschlagen entfernt.

Die übrig bleibenden, scheinbar guten Stücke unterwirft man dem Senkprozess (Ramollieren), der die unregelmässigen Formen in rechteckige oder runde Platten verwandelt. Das Glas wird zu dem Zweck in Hohlformen aus Chamotte bis zum beginnenden Schmelzen von neuem erhitzt. Ein langer, kanalartiger Ofen ist an dem einen Ende reichlich auf Rotglut gebracht, während das andere Ende nur soweit erhitzt ist, dass es gestattet, die Formen einzuschieben.

Das gesenkte Glas gelangt in den Kühlofen, wo es sich in zehn bis zwölf Tagen wieder abkühlt. Dieser Ofen fasst etwa 20 bis 30 Centner Glas in Chamotteformen.

Nach der Abkühlung werden die Platten an zwei gegenüberliegenden Seiten zur Durchsicht anpoliert und genau auf etwa noch vorhandene Schlieren geprüft. Man ist zufrieden, wenn von dem erschmolzenen Glase durchschnittlich der fünfte Teil in Gestalt brauchbarer Platten übrig bleibt.

12. Das im Juli 1886 ausgegebene erste Verzeichnis der Jenaer Schmelzerei umfasst im ganzen 44 optische Gläser, darunter 19 Schmelzungen von wesentlich neuer Zusammensetzung. Bei den gangbaren Gläsern der Silikatreihe konnte der Brechungsindex für Crown bis auf etwa zwei Einheiten, für Flint bis auf etwa drei Einheiten, für sehr schweres Flint bis auf sechs bis acht Einheiten der

dritten Dezimale verbürgt werden. Die Forderung noch grösserer Genauigkeit macht im allgemeinen besondere Schmelzungen notwendig.

Die bei manchen neuen Gläsern gegebene Vorschrift, sie nur an geschützten Stellen zu verwenden, wurde dahin erläutert, dass dauern de Berührung mit Wasser zu vermeiden sei, also jeder auf irgend eine Weise entstandene Feuchtigkeitsbeschlag enfernt werden müsse.

Als besondere Schmelzungen führt das Verzeichnis Didymphosphat, Cerphosphat, Uranphosphat auf.

Aus der lebhaften Teilnahme, die dem an die Oeffentlichkeit getretenen Unternehmen in Deutschland wie im Auslande entgegengebracht wurde, entwickelte sich ein reger Verkehr, der alsbald zu einer Erweiterung der zuerst aufgestellten Reihe von Schmelzungen führte. So erschien im August 1888 ein erster Nachtrag zum Verzeichnisse. Er enthält im ganzen 24 Glasarten. Unter den 13 neuen Gläsern, die er verzeichnet, sind acht Barytleichtflinte, die sich durch eine im Vergleich zum Brechungsindex erheblich verminderte Dispersion auszeichnen und hauptsächlich einer Vervollkommnung der photographischen Objektive entgegenkamen. Sie konnten mit einem so geringen Gehalt an Bleioxyd dargestellt werden, dass die sonst von Flinten ausgeübte Lichtabsorption auf ein geringes Mass zurückgeführt wurde.

Da inzwischen auch die meisten Crowngläser durch Abänderung des Schmelzsatzes in fast vollständiger Farblosigkeit erhalten waren, so konnte den Objektiven eine bis dahin nicht erreichte Durchlässigkeit für die chemisch wirksamen Strahlen verliehen werden.

Ueberdies war durch die Erweiterung der Gläserreihe eine Handhabe zur anastigmatischen Bildebenung bei photographischen Objektiven geboten.

Schliesslich teilt das Glaswerk mit, dass die im ersten Verzeichnis aufgeführten Marken: O. 197, S. 35, S. 17, S. 10 wegen besonderer Schwierigkeiten in der Schmelzung und geringer Nachfrage nicht mehr regelmässig hergestellt würden.

Eine zweite Ergänzung, ausgegeben im Januar 1892, verzeichnet noch weitere acht Glasarten, unter denen wieder sechs neue sich befinden; sie dienen wesentlich demselben Zweck wie die des ersten Nachtrages. Bei dieser Gelegenheit wird von der Verwendung der als hygroskopisch erkannten Silikate O. 20 und O. 13 abgeraten. Die Crowngläser O. 610, O. 608, O. 381, deren Haltbarkeit ursprüng-

lich auch zu wünschen übrig liess, waren inzwischen dauerhafter hergestellt. Für das Barytcrown O. 202 wurde die Ersatzschmelzung O. 1209 empfohlen.

Die Mehrzahl der Glasarten, die für die Herstellung verbesserter photographischer Objektive Bedeutung gewonnen haben, setzt der Erzielung vollständiger Lauterkeit, d. h. Freiheit von kleinen Bläschen, ungewöhnliche Schwierigkeiten entgegen. Die optischen Anforderungen schliessen die Zusammensetzung der Glasflüsse in so enge Grenzen ein, dass der Schmelztechnik kein Spielraum mehr bleibt. So wird es unmöglich, regelmässige Stücke zu beschaffen, in denen nicht vereinzelte kleine Luftbläschen zurückgeblieben sind. Die optische Wirkung des Linsensystems wird dadurch nicht beeinträchtigt, da selbst im ungünstigsten Falle nur ein Lichtverlust von kaum ½ Prozent eintritt¹).

13. Die Einführung der Jenaer Schmelzungen in die praktische Optik wurde eröffnet durch Abbe, der die von ihm längst geplante und vorbereitete Verbesserung des Mikroskops, mit Hilfe der Arbeitskräfte der Zeissschen Werkstätte, nun endlich verwirklichen konnte. Eine Serie der von ihm berechneten Objektive und Okulare befand sich 1886 in der Ausstellung wissenschaftlicher Apparate bei der in Berlin tagenden Naturforscherversammlung.

Bei derselben Gelegenheit war auch eine Reihe von astronomischen Fernrohrobjektiven von 105 bis 175 mm Oeffnung ausgestellt, die Bamberg nach Rechnungen von Czapski aus Jenaer Gläsern hergestellt hatte. Die Vervollkommnung der astronomischen Objektive ist bis in die jüngste Zeit der Gegenstand fortgesetzter Arbeiten der Jenaer Schmelzerei gewesen. Inzwischen hat die optische Werkstätte von C. Zeiss sich auch der praktischen Ausführung zugewandt und im Jahre 1899 ihre astronomischen Objektive und Astro-Instrumente angekündigt.

Auf dem Gebiete der photographischen Optik haben die neuen Glasarten Anlass zu einer Fülle von Konstruktionen gegeben.

14. Am 2. März 1883 führte Schott die erste Versuchsschmelzung für Thermometerglas aus; am 13. April folgte die mit Nr. IV bezeichnete Schmelzung, ein reines Kalk-Kaliglas, und etwa am 15. Oktober die Schmelzung Nr. VIII, ein reines Kalk-Natron-

<sup>1)</sup> Mitteil. aus d. glastechn. Laborat. in Jena, April 1893.

glas¹). Die von Weber beobachtete Thatsache, dass reine Kaliund reine Natrongläser geringere thermische Nachwirkung zeigen als Mischgläser, die beide Alkalien zugleich enthalten, fand ihre volle Bestätigung. Technisch wichtig war aber die weitere Beobachtung, dass Natron und Kali gleich grosse Nachwirkung hervorrufen, da es sehr leicht ist, kalifreie Soda, aber sehr schwierig, natronfreie Pottasche zu erhalten.

Die Einführung neuer Elemente hatte zunächst keinen wesentlichen Erfolg, soweit es sich bloss um die Verminderung des Gesamtbetrages der thermometrischen Depression handelte. Die Probeschmelzung 18<sup>III</sup>, ein Kaliglas mit erheblichem Gehalt an Borsäure und Zinkoxyd, zeichnete sich aber in mittleren Temperaturen durch guten Anschluss an das Luftthermometer aus. Die Anfertigung und die Verarbeitung von Röhren aus diesem Glase bot freilich Schwierigkeiten.

Dem für gutes Thermometerglas unerlässlichen Anspruch an gesteigerte Widerstandsfähigkeit suchte man durch Einführung eines reichlichen Kalkgehaltes, neben einigen Prozent Thonerde, zu genügen. Versuche in dieser Richtung, mit 16 % Kalk und 14 % Natron in grossem Massstabe ausgeführt, gaben wohl ein Glas mit geringer Nachwirkung, aber von unbequemer Verarbeitung an der Pfeife während des Röhrenziehens. Es begann zu entglasen, wenn man es während des Ausarbeitens nicht auf hoher Temperatur hielt, was unthunlich schien; auch griff es den Hafen stark an und zeigte eine schwer zu beseitigende Grünfärbung.

Es lag kein Grund vor, diesen durch die Beschränkung in der Zahl der eingeführten Elemente erschwerten Weg weiter zu verfolgen, da es nach einigen Versuchen gelang, mit 7 % Zinkoxyd, 7 % Kalk, 14 % Natron, 2,5 % Thonerde und 2 % Borsäure ein thermometrisch gutes Glas von grosser Widerstandsfähigkeit gegen alle äusseren Einflüsse zu erhalten. Durch den Zusatz von 2 % Borsäure wurde die Schmelzbarkeit, ohne Preisgabe der Resistenzfähigkeit, gefördert.

Mit dieser Schmelzung, die die Marke 16<sup>III</sup> und die Bezeichnung Normal-Thermometerglas erhielt, war ein gewisser Abschluss erreicht. Seine Darstellung wurde seit 1885 in dauerndem Betriebe vorgenommen. Später hat das Borosilikat 59<sup>III</sup> ihm den Rang streitig gemacht, und auch über dessen Leistungen hinaus ist

<sup>1)</sup> Schott: Vortrag v. 4. Juni 1888.

Schott bestrebt gewesen, noch weiter gesteigerten Ansprüchen zu genügen. Es bedarf kaum der ausdrücklichen Bemerkung, dass diese Arbeiten ausschliesslich einem rein wissenschaftlichen Interesse dienen, da ihnen jede industrielle Bedeutung abgeht.

**15.** Im Verlaufe der dem Thermometerglase gewidmeten Arbeiten wurde es von Wichtigkeit, ausfindig zu machen, wovon die Verarbeitungsfähigkeit des Glases vor dem Gebläse abhängig sei 1).

Das in den Hütten des Thüringer Waldes angefertigte Glas erträgt wiederholtes Erweichen, Aufblasen und Zusammenschmelzen, ohne seine Beschaffenheit irgend zu verändern, während Schmelzungen nach Art des Fensterglases schon bei kurzem Erwärmen in der Flamme an der Oberfläche matt und rauh werden.

Auf Nachfrage wurde die Auskunft erteilt, das Thüringer Glas verdanke seine Eigenschaft dem Umstande, dass es mit einem besonders geeigneten Sande erschmolzen sei. Lange Zeit sah man als solchen nur einen in der Nähe des Dorfes Martinsroda gefundenen Sand an; alle übrigen Quarzsande, besonders die reinen Sande der Mark Brandenburg, wurden für ungeeignet gehalten.

Die daraufhin vorgenommene Analyse des Sandes von Martinsroda ergab einen Gehalt von 3,66 % Thonerde, und es lag am nächsten, hierin den Grund für den ihm nachgerühmten Vorzug zu suchen. Die Vermutung bestätigte sich sowohl durch die Analyse von Thüringer Glas als auch durch Probeschmelzungen aus reinem Quarzsand mit und ohne einen entsprechenden Zusatz von Thonerde.

Schott spricht die Vermutung aus, dass durch den Einfluss der Thonerde die Verflüchtigung der Alkalien in der Oberflächenschicht des Glases mehr oder weniger verhindert werde.

Es ist jedoch auch möglich, dass das Mattwerden des Glases als beginnendes Krystallisieren anzusehen ist, und dass die Thonerde hierbei hemmend wirkt.

16. Das Jenaer Glaswerk hat sich im Laufe seiner Entwickelung noch weiteren Aufgaben zugewandt; hervorzuheben sind insbesondere seine Erfolge in der Darstellung von Glasarten, die sich durch ihre grosse Widerstandsfähigkeit gegen thermischen und chemischen Angriff auszeichnen und dadurch sowohl technische als auch wissenschaftliche Bedeutung erlangt haben.

<sup>1)</sup> Verhandl, des Ver. zur Beförd, d. Gewerbefl, Mitteil, von Schott vom 4. Dezember 1887.

Aber auch über die Lösung aller Einzelaufgaben hinaus hat das Unternehmen eine allgemeine Bedeutung, die auf rein wissenschaftlichem Gebiete liegt.

Die grosse Zahl der von Schott ausgeführten Schmelzungen, die sich schon im Jahre 1886 auf mehr als 1000 belief und seitdem noch immer weiter gewachsen ist, hat gezeigt, wie verschiedenartige Körper es sind, die wir unter dem Worte Glas zusammenfassen. Der zuerst systematisch erstrebten Mannigfaltigkeit von optischen Eigenschaften hat sich eine ebenso grosse Verschiedenheit in allen übrigen physikalischen Eigenschaften wie im chemischen Verhalten zugesellt. Dadurch ist der experimentellen Forschung ein umfangreiches Arbeitsfeld eröffnet, das verhältnismässig wenig betreten war, solange eine nur dürftige Anzahl von Untersuchungsobjekten vorlag.

Seinem Ursprunge getreu, hat das Jenaer Glaswerk seine Beziehungen zur wissenschaftlichen Forschung dauernd weiter gepflegt und die alsbald von den verschiedensten Seiten in Angriff genommene Arbeit nach seinem Teile bereitwillig gefördert, indem es damit zugleich sich selbst gegen die Gefahr eines empirischen Betriebes wirksam schützte.

Ist auf diese Weise heute bereits eine nicht unbeträchtliche Summe von Ergebnissen gewonnen, so bleibt doch eine ganze Reihe von Fragen noch zu erledigen.

Die Versuche, den Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der Glasflüsse und ihrer Zusammensetzung zu ermitteln, bewegen sich noch auf rein empirischem Boden. Eine weitergehende Behandlung dieser Frage erfordert als Ausgangspunkt bestimmte Voraussetzungen über die noch unaufgeklärte Konstitution der Schmelzflüsse.

## II. Optische Eigenschaften des Glases.

17. Brechungsindex und Dispersion. Um die Refraktionsverhältnisse einer Glasart zu kennzeichnen, benutzt Abbe fünf helle Linien des Spektrums, die sich durch künstliche Lichtquellen jederzeit leicht herstellen lassen, nämlich die rote Kaliumlinie, die gelbe Natriumlinie und die Linien  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$ ,  $H_{\gamma}$  des Wasserstoffspektrums 1). Die drei mittleren sind mit den Fraunhoferschen Linien C, D, F des Sonnenspektrums identisch, die erste liegt der Linie A, die letzte der Linie G sehr nahe, die ganze Reihe wird daher mit den Buchstaben A', C, D, F, G' bezeichnet. Ihre Wellenlängen sind, wenn  $\mu = 0,001$  mm gesetzt und für A' wie für D die Mitte der Doppellinie gerechnet wird:

$$A'$$
  $C$   $D$   $F$   $G'$  0,7677  $\mu$  0,6563  $\mu$  0,5893  $\mu$  0,4862  $\mu$  0,4341  $\mu$ 

Durch spektrometrische Bestimmungen nach der Abbeschen Methode²) des in sich zurückkehrenden Strahles werden nun für eine zu untersuchende Glasart fünf Grössen ermittelt: der Brechungsindex  $n_D$  für die Linie D, die mittlere Dispersion  $\Delta$ , dem Intervall CF, die drei partiellen Dispersionen  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ,  $\delta_3$ , den Intervallen A'D, DF, FG' entsprechend. Die Genauigkeit der Messungen gestattet, den Brechungsindex auf vier, die Dispersionen auf fünf Decimalen anzugeben. Zur Beurteilung des Glases hat man aus diesen Grössen noch vier weitere abzuleiten, nämlich:

$$v = \frac{n-1}{\Delta}$$
,  $\alpha = \frac{\delta_1}{\Delta}$ ,  $\beta = \frac{\delta_2}{\Delta}$ ,  $\gamma = \frac{\delta_3}{\Delta}$ .

Die erste ist der reciproke Wert der relativen mittleren Dispersion,

Produktionsverzeichnis der Jenaer Glasschmelzerei für optische und andere wissenschaftliche Zwecke, dritte Ausgabe S. 6.

<sup>2)</sup> Eine kurze Beschreibung der Methode und die Zusammenstellung der zugehörigen Litteratur giebt Pulfrich in Winkelmanns Handbuch der Physik, II. 1. 307.

die drei letzten könnte man, in freilich etwas abweichendem Sinne, als relative Partialdispersionen bezeichnen.

Das nachstehende Verzeichnis giebt nun diese Charakteristik, noch vervollständigt durch das spezifische Gewicht, für 76 Jenaer Gläser, die als Typen dessen anzusehen sind, was die Glastechnik gegenwärtig den Optikern zu bieten imstande ist. Jedes Glas trägt ausser der laufenden Nummer noch eine sog. Fabrikationsnummer mit dem vorgesetzten Buchstaben O. oder S., durch den angedeutet wird, ob es durch eine ordentliche Schmelzung in grossem Hafen hergestellt werden kann, oder ob es eine mit besonderer Vorsicht in kleinerem Hafen ausgeführte Specialschmelzung erfordert. Die Glasarten von wesentlich neuer Zusammensetzung sind durch den Druck hervorgehoben.

Der erste Teil des Verzeichnisses, die Nummern 1-44 umfassend und für sich nach fallenden Werten der Grösse v geordnet, ist im Jahre 1886 aufgestellt. Das Begleitwort macht "darauf aufmerksam, dass für die gewöhnlichen Zwecke der Optik (Operngläser, Handfernrohre, kleine photographische Instrumente, Fernrohrund Mikroskopobjektive, an die keine höheren Anforderungen gestellt werden, Lupen und Okulare jeder Art) die Anwendung der Crowngläser: 5, 8, 13, 18, 23 und der Flintgläser: 29, 35, 36, 37, 38, 40 genügend ist." Die Phosphate werden empfohlen, "wo eine absolut und relativ geringe Dispersion erwünscht ist", Kombinationen von Phosphaten und Boraten oder Borosilikaten, "wo, wie bei feineren astronomischen Fernrohren, die Beseitigung oder Verminderung des sog. sekundären Spektrums eine Rolle spielt. Bei Linsensystemen, wie z. B. Mikroskopobjektiven, bei denen zur Erreichung der höchsten Leistungsfähigkeit nicht allein möglichste Uebereinstimmung im Gange der Dispersion von Crown und Flint, sondern auch die möglichste Aufhebung der sphärischen Aberration und deren chromatischer Differenz von Bedeutung ist, muss es der Geschicklichkeit des rechnenden oder praktischen Optikers überlassen bleiben, aus der ganzen obigen Reihe das jeweilig Zweckmässigste auszuwählen"1).

Der zweite Teil, die Nummern 45—68 enthaltend und wie der erste geordnet, bildet einen im Jahre 1888 ausgegebenen Nachtrag. Die darin aufgeführten neuen Barytleichtflinte tragen den Bedürfnissen der Photographie Rechnung. Das gleiche Ziel verfolgen in erster Linie die Gläser 69—76, die einen zweiten im Jahre 1892 ausgegebenen Nachtrag bilden.

<sup>1)</sup> Prod. Verz. 3. Ausg. 17-18.

Lau- fende	Fabri- kations-	Benennung	Brechungs- index für	Mittlere Dispersion	ν = n-1
Nr.	Nr.		D	C bis F	Δ
1	O. 225	Leichtes Phosphat-Crown	1,5159	0,00737	70,0
2	S. 40	Mittleres Phosphat-Crown	1,5590	0,00835	66,9
3	S. 30	Schweres Barium-Phosphat-Crown .	1,5760	0,00884	65,2
4	S. 15	Schwerstes Barium-Phosphat-Crown	1,5906	0,00922	64,1
5	O. 144	Boro-Silikat-Crown ,	1,5100	0,00797	64,0
6	O. 57	Leichtes Silikat-Crown	1,5086	0,00823	61,8
7	O. 40	Silikat-Crown	1,5166	0,00849	60,9
8	О. бо	Kalk-Silikat-Crown	1,5179	0,00860	60,2
9	O. 138	Silikat-Crown mit höh, Brech,-Index .	1,5258	0,00872	60,2
10	S. 52	Leichtes Borat-Crown	1,5047	0,00840	60,0
11	O. 20	Silikat-Crown mit niedr. BrechExpon.	1,5019	0,00842	59,6
12	O. 227	Barium-Silikat-Crown	1,5399	0,00909	59,4
13	O. 203	Gewöhnl. Silikat-Crown	1,5175	0,00877	59,0
14	О. 13	Kali-Silikat-Crown	1,5228	0,00901	58,0
15	O. 15	Zink-Silikat-Crown	1,5308	0,00915	58,0
16	O. 211	Schweres Barium-Silikat-Crown	1,5726	0,00995	57,5
17	O. 153	Silikat-Crownglas	1,5160	0,00904	57,2
18	O. 114	Weiches Silikat-Crown	1,5151	0,00910	56,6
19	O. 197	Boro-Silikat-Glas ,	1,5250	0,00929	56,5
20	O. 202	Schwerstes Barium-Silikat-Crown .	1,6040	0,01092	55,3
2 [	S. 35	Borat-Flint	1,5503	0,00996	55,2
22	O. 252	Borat-Flint	1,5521	0,01026	53,8
23	O. 152	Silikat-Glas	1,5368	0,01049	51,2
24	S. 8	Borat-Flint	1,5736	0,01129	50,8

Lau- fende	Part	ielle Disper	sion	Specif. Ge-	Bemerkungen
Nr.	$\delta_1$ und $\alpha$	$\delta_2$ und $\beta$	$\delta_{\mathrm{s}}$ und $\gamma$	wicht	Demerkungen
I	0,00485	0,00515	0,00407	.2,58	Farblos.
2	0,00546	0,00587	0,00466	3,07	desgl.
3	0,00570 0,644	0,00622	0,00500	3,35	Relativ nicht grosse Härte.
4	0,00591	0,00648 0,703	0,00521	3,66	Geringe Härte; geschützt zu verwende
5	0,00519	0,00559	0,00446 0,559	2,47	Von ausnahmsweiser hoher mech nischer Härte. Sehr farblos.
6	0,00530	0,00578	0,00464 0,564	2,46	
7	0,00545	0,00596	0,00479 0,564	2,49	
8	0,00553	0,00605	0,00487 0,566	2,49	Genau übereinstimmend mit dem Hard Crown von Chance Bros.
9	0,00560	0,00614	0,00494	2,53	
10	0,00560	0,00587	0,00466	2,24	Nur an geschützten Stellen zu ve wenden.
II	0,00543 0,645	0,00592	0,00478 0,568	2,47	
Ι2	0,00582	0,00639	0,00514	2,73	Sehr farblos.
13	0,00563	0,00616	0,00499 0,568	2,54	
14	0,00572	0,00637	0,00515	2,53	Dieses Crownglas hat günstigeren Gar der Dispersion als das gewöhnlich Silikat-Crown.
15	0,00587	0,00644 0,704	0,00520 0,568	2,74	
16	0,00630	0,00702 0,706	0,00568	3,21	Farblos.
17	0,00576 0,638	0,00637	0,00516	2,53	
18	0,00577	0,00642	0,00521	2,55	Uebereinstimmend mit dem Soft-Crow von Chance Bros.
19	0,00599	0,00654 0,704	0,00531	2,64	
20	0,00690	0,00771	0,00626	3,58	Weich in der Bearbeitung. Nicht frei vo einigen feinen Bläschen zu erhalte
2 I	0,00654 0,656	0,00699	0,00561 0,563	2,56	An geschützten Stellen zu verwende
22	0,00667 0,650	0,00722	0,00582 0,567	2,57	An geschützten Stellen zu verwende
23	0,00659	0,00743	0,00610	2,76	
24	0,00728	0,00795	0,00644	2,82	Geschützt zu verwenden.

Lau-	Fabri-		Brechungs-	Mittlere	$\nu =$
fende	kations-	Benennung	index für	Dispersion	n-1
Nr.	Nr.		D	C bis F	Δ
25	O. 164	Borosilicat-Flint	1,5503	0,01114	49,4
26	O. 214	Silikat-Glas	1,5366	0,01102	48,7
27	O. 161	Borosilikat-Flint	1,5676	0,01216	46,7
28	S. 7	Borat-Flint	1,6086	0,01375	44,3
29	O. 154	Leichtes Silikat-Flint	1,5710	0,01327	43,0
30	O. 230	Silikat-Flint mit relativ hohem Brechungs- index	1,6014	0,01415	42,5
31	O. 184	Leichtes Silikat-Flint	1,5900	0,01438	41,0
32	S. 17	Schweres Borat-Flint	1,6467	0,01591	40,6
33	S. 10	Schweres Borat-Flint	1,6797	0,01787	38,0
34	O. 118	Gewöhnliches Silikat-Flint	1,6129	0,01660	36,9
35	O. 167	Gewöhnliches Silikat-Flint	1,6169	0,01691	36,5
36	O. 103	Gewöhnliches Silikat-Flint	1,6202	0,01709	36,2
37	O. 93	Gewöhnliches Silikat-Flint	1,6245	0,01743	35,8
38	O. 102	Schweres Silikat-Flint	1,6489	0,01919	33,8
39	O. 192	Schweres Silikat-Flint	1,6734	0,02104	32,0
40	O. 41	Schweres Silikat-Flint	1,7174	0,02434	29,5
41	O. 113	Schweres Silikat-Flint	1,7371	0,02600	28,4
42	O. 165	Schweres Silikat-Flint	1,7541	0,02743	27,5
43	O. 198	Sehr schweres Silikat-Flint	1,7782	0,02941	26,5
44	S. 57	Schwerstes Silikat-Flint	1,9626	0,04882	19,7
45	O. 599	Borosilikat-Crown	1,5069	0,00813	62,3
46	O. 337	Silikat-Crown	1,5144	0,00847	60,7
47	O. 374	Silikat-Crown	1,5109	0,00844	60,5
48	O. 546	Zink-Crown	1,5170	0,00859	60,2
49	O. 567	Silikat-Crown	1,5134	0,00859	59,7
50	O. 610	Crown mit niedrigem $n_D$	1.5063	0,00858	59,0

Lau- fende	Part	ielle Disper	sion	Specif. Ge-	Bemerkungen
Nr.	$\delta_1$ und $\alpha$	$\delta_2$ und $\beta$	$\delta_{_3}$ und $\gamma$	wicht	Demerkungen
25	0,00710	0,00786	0,00644	2,81	
26	0,00690	0,00781	0,00644	2,73	
27	0,00762	0,00860	0,00709	2,97	
28	0,00864	0,00974	0,00802	3,17	Geschützt zu verwenden.
29	0,00819	0,00943	0,00791	3,16	,
30	0,00868	0,01009	0,00843	3,40	
31	0,00882	0,01022	0,00861	3,28	
32	0,00990	0,01128	0,00937	3,51	Geschützt zu verwenden.
33	0,01097	0,01271	0,01062	3,81	Geschützt zu verwenden.
34	0,01006	0,01184	0,01008	3,58	
35	0,01026	0,01206	0,01029	3,60	
36	0,01034	0,01220	0,01041	3,63	Dem dense Flint von Chance Bros. genau entsprechend.
37	0,01053	0,01243	0,01063	3,68	
38	0,01152	0,01372	0,01180	3,87	Optisch dem extra dense Flint von Chance Bros, ganz gleich.
39	0,01255	0,01507	0,01302	4,10	
40	0,01439	0,01749	0,01521	4,49	Dem double extra dense Flint von Chance Bros. entsprechend.
41	0,01526	0,01870	0,01632	4,64	
42	0,01607	0,01974	0,01730	4,78	
43	0,61719	0,02120	0,01868	4,99	
44	0,02767	0,03547	0,03252	6,33	
45	0,00529	0,00569	0,00457	2,48	
46	0,00547	0,00596	0,00480	2,60	
47	0,00547	0,00593	0,00479	2,48	
48	0,00555	0,00605	0,00485	2,59	Fast absolut farblos. Optische Eigenschaften wie engl. Hard-Crown.
49	0,00554	0,00605	0,00488	2,5 I	
50	0,00552	0,00602	0,00489	2,51	Fast absolut farblos.

Lau-	Fabri-		Brechungs-	Mittlere	$\nu =$
fende Nr.	kations- Nr.	Benennung	index für  D	Dispersion C bis F	$\frac{n-1}{\Delta}$
51	O. 598	Silikat-Crown	1,5152	0,00879	58,6
52	O. 512	Silikat-Crown	1,5195	0,00886	58,6
53	O. 463	Baryt-Leichtflint	1,5646	0,01020	55,4
54	O. 608	Crown mit hoher Dispersion	1,5149	0,00943	54,6
55	O. 602	Baryt-Leichtflint	1,5676	0,01072	53,0
56	O. 381	Crown mit hoher Dispersion	1,5262	0,01026	51,3
57	O. 583	Baryt-Leichtflint	1,5688	0,01110	51,2
58	O. 543	Baryt-Leichtflint	1,5637	0,01115	50,6
59	O. 527	Baryt-Leichtflint	1,5718	0,01133	50.4
60	O. 575	Baryt-Leichtflint	1,5682	0,01151	49,3
61	O. 522	Baryt-Leichtflint	1,5554	0,01153	48,2
62	O. 578	Baryt-Leichtflint	1,5825	0,01255	46,4
63	O. 376	Gewöhnliches Leichtflint	1,5660	0,01319	42,9
64	O. 340	Gewöhnliches Leichtflint	1,5774	0,01396	41,4
65	O. 569	Gewöhnliches Leichtflint	1,5738	0,01385	41,4
66	O. 318	Gewöhnliches Leichtflint	1,6031	0,01575	38,3
67	O. 266	Gewöhnliches Leichtflint	1,6287	0,01775	35,4
68	O. 335	Schweres Silikat-Flint	1,6372	0,01831	34,8
69	O. 802	Borosilikat-Crown	1,4967	0,00765	64,9
70	O. 709	Zink-Natron-Crown	1,5128	0,00894	57,3
71	O. 1209	Schwerstes Baryt-Crown	1,6112	0,01068	57,2
72	O. 722	Baryt-Leichtflint	1,5797	0;01078	53,8
73	O. 846	Baryt-Leichtflint	1,5525	0,01042	53,0
74	O. 726	Extra leichtes Flint	1,5398	0.01142	47,3
75	O. 378	Extra leichtes Flint	1,5473	0,01193	45,9
76	O. 748	Baryt Flint	1,6235	0,01599	39,1
	l				

Lau- fende	Par	tielle Disper	rsion	Specif. Ge-	Bemerkungen
Nr.	$\delta_1$ und $\alpha$	$\delta_2$ und $\beta$	$\delta_8$ und $\gamma$	wicht	Demerkungen
51	0,00562	0,00619	0,00499	2,59	Fast absolut farblos.
52	0,00568	0,00625	0,00504	2,64	Fast absolut farblos.
53	0,00648	0,00720	0,00586	3,11	Fast absolut farblos.
54	0,00595	0,00666	0,00543	2,60	
55	0,00675	0,00759	0,00618	3,12	
56	0,00644	0,00727	0,00596	2,70	
57	0,00696	0,00786	0,00644	3,16	
58	0,00699	0,00790	0,00650	3,11	
59	0,00706	0,00803	0,00660	3,19	
60	0,00718	0,00817	0,00672	3,15	
61	0,00718	0,00819	0,00677	3,03	
62	0,623	0,710	0,587	3,29	
63	0,619	0,710	0,589	3,12	
64	0,617	0,712	0,597	3,21	
65	0,614	0,712	0,600	3,22	Genau übereinstimmend mit Light Flint
66	0,616	0,713	0,600	3,48	von Chance Bros.
67	0,609	0,714	0,605	3,72	
68	0,604	0,715	0,612	3,77	
69	0,600	0,714	0,614	2,38	Nicht frei von einigen feinen Bläschen.
70	0,659	0,698	0,553	2,58	
71	0,642 0,00680	0,704	0,569	3,55	Nicht gänzlich frei von einigen feinen
72	0,636 0,00681	0,705	0,571	3,26	Bläschen.
73	0,632 0,00657	0,707	0,577 0,00602	3,01	
74	0,631	0,707	0,578	2,87	
75	0,623	0,709	0,586	2,93	
76	0,620	0,710	0,591	3,67	
	0,605	0,713	0,604	3,07	

18. Achromatisierung einer Glasart durch eine andere. Die den Linien A', C, D, F, G' entsprechenden chromatischen Brennweiten einer etwa aus einem Crown und einem Flint hergestellten Doppellinse seien a', c, d, f, g'. Um die Zerstreuung der Brennpunkte zu vermindern, kann man, durch passende Wahl der Linsenkrümmungen, stets zwei Brennweiten gleich gross machen. Verfügt man in der Weise, dass c = f wird, so lässt sich aus den Grössen v, a,  $\beta$ ,  $\gamma$  ein Urteil über die noch bleibende Farbenzerstreuung auf der Linsenachse gewinnen.

Für die eine Linse sei die Differenz der reciproken Krümmungsradien der beiden Grenzflächen gleich k, der Brechungsindex des Glases gleich n, für die zweite Linse seien die entsprechenden Grössen k' und n', die Stärke oder die reciproke Brennweite der Doppellinse sei  $\varphi$ . Dann ist, wenn die Linsendicke vernachlässigt werden darf, bekanntlich:

$$\varphi = k(n-1) + k'(n'-1), \dots (1.)$$

wobei n, n',  $\varphi$  als Funktionen der Wellenlänge  $\lambda$  der Lichtstrahlen zu betrachten sind. Variiert  $\lambda$  um eine beliebige (endliche oder unendlich kleine) Grösse, so seien die zugehörigen Dispersionen der beiden Linsengläser  $\delta$  und  $\delta'$ , die dadurch hervorgebrachte Variation der Linsenstärke  $\varphi$  gleich  $\varepsilon$ ; dann folgt aus (1.):

$$\varepsilon = k\delta + k'\delta'. \quad . \quad . \quad (2.)$$

Wendet man nun die Gleichung (1.) auf die der Linie D entsprechende Wellenlänge, die Gleichung (2.) auf die mittlere Dispersion CF an und fordert hier, dass das zugehörige  $\varepsilon$  verschwinde, so erhält man zwei Gleichungen, aus denen sich die beiden Werte:

$$k = \frac{1}{d} \cdot \frac{1}{\Delta(\nu - \nu')}, \quad k' = -\frac{1}{d} \cdot \frac{1}{\Delta'(\nu - \nu')} \quad . \quad . \quad (3.)$$
 ergeben.

Führt man diese Werte in die Gleichung (2.) ein, so lässt sich die Variation  $\varepsilon$  für ein beliebiges Intervall berechnen, sobald man die zugehörigen Dispersionen  $\delta$  und  $\delta'$  kennt. Für die Abbeschen drei Hauptintervalle des Spektrums ergiebt diese Berechnung:

$$\frac{\alpha'-d}{d} = \frac{\alpha-\alpha'}{\nu-\nu'}, \quad \frac{d-f}{d} = \frac{\beta-\beta'}{\nu-\nu'}, \quad \frac{f-g'}{d} = \frac{\gamma-\gamma'}{\nu-\nu'} \quad . \quad . \quad (4.)$$

Um die Lage der Brennpunkte für andere Farben ebenso zu ermitteln, kann man sich die erforderlichen Dispersionen durch rechnerische oder graphische Interpolation verschaffen.

Zwei Glasarten eignen sich, wie die Gleichungen (4.) lehren, um so besser zur Achromatisierung, je weniger sie sich in den Grössen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  von einander unterscheiden, und je grösser ihr Unterschied in

 $\nu$  ist. Die Verkleinerung der Differenzen  $a-a',\beta-\beta',\gamma-\gamma'$  bleibt ohne Erfolg, wenn zugleich  $\nu-\nu'$  sich in gleichem Masse verkleinert. Zu beachten ist auch, dass nach Gleichung (3.) die erforderlichen Linsenkrümmungen um so grösser werden, je kleiner  $\nu-\nu'$  wird. Die vollständige Achromatisierung einer Glasart durch eine andere wäre nach Gleichung (2.) nur möglich, wenn alle partiellen Dispersionen der einen den entsprechenden der anderen genau proportional wären; in diesem Falle wäre das Spektrum der einen Glasart dem der anderen, im geometrischen Sinne, streng ähnlich. Die Unterschiede, die zwei Glasarten in den Grössen  $\alpha, \beta, \gamma$  zeigen, sind ein Mass für die Unähnlichkeit ihrer Spektra.

19. Sekundäres und tertiäres Spektrum. Man gewinnt näheren Aufschluss über die Natur dieser Achromatisierung, wenn man die Brennweite der Doppellinse als Funktion der Wellenlänge des Lichtes graphisch darstellt, was hier für zwei Kombinationen ausgeführt ist, nämlich für die Verbindung des Silikatcrowns 8 mit dem Silikatflint 36 und des Phosphatcrowns 3 mit dem Boratflint 24. Setzt man auf der rechten Seite der Gleichungen (4.), Art. 18, die dem Verzeichnisse der Glasarten entnommenen Werte ein, und multipliziert, um einen passenden Massstab zu gewinnen, mit 40000, so erhält man die Focusdifferenzen a'-d, d-f, f-g', berechnet in Millimetern, für die Brennweite d=40 m. Daraus ergeben sich folgende Abweichungen der Brennweiten a', a', a', a', a' von a':

Kombination	a'	С	d	f	g'
(1):8 mit 36 (2):3 mit 24	+ 63,3 mm - 2,8 ,,	+ 18,3 mm + 2,8 ,,	40 m 40 ,,	+ 18,3 mm + 2,8 ,,	+ 90,0 mm + 19,5 ,,
A' (2)				(1)	
$C \longrightarrow$					
D					
E					
F G'		3			
	(2)	Figur	ī		(1)

Diese Abweichungen liefern die beiden in Fig. 1 gezeichneten Kurven, die man als auch die in 40 facher Vergrösserung dargestellten Längenabweichungen der Brennweiten für d=1 m betrachten kann. Ihr Anblick lehrt, dass in der Kombination (2) nicht nur die übrig

bleibende Streuweite der Brennpunkte kleiner, sondern auch die erzielte Farbenvereinigung wesentlich anderer Art ist als in (1). Eine zur Achse der Wellenlängen parallele Gerade schneidet die parabolische Kurve (1) in nur zwei Punkten, es sind also auch immer nur je zwei chromatische Brennpunkte vereinigt. Der in der Kurve (2) auftretende Wendepunkt hat dagegen zur Folge, dass in dem etwa zwischen A' und F liegenden Teile des Spektrums je drei chromatische Brennpunkte zusammenfallen, wobei dann eine nur geringe Zerstreuung der über F hinaus fallenden Farben übrig bleibt.

Wenn bei der Achromatisierung nur je zwei Farben vereinigt sind, so bezeichnet man das übrig bleibende Spektrum als sekundär; sind aber je drei Farben vereinigt, so heisst es tertiär.

Die Kombination (1) besitzt also ein sekundäres Spektrum von erheblichem Umfange, die Kombination (2) ein tertiäres Spektrum von so geringer Ausdehnung, dass es jenem gegenüber als praktisch verschwindend bezeichnet werden kann.

Hiernach lässt sich der durch die neuen optischen Gläser erzielte Fortschritt in der Achromatisierung ermessen. Die in der Kombination (1) angewandten Gläser, ein englisches Hard-Crown und ein englisches Dense-Flint, gehören zu den besten früher üblichen Glasarten; ihr sekundäres Spektrum stellt also etwa die bei der Beschränkung auf Silikatgläser erreichbare Grenze der Leistungsfähigkeit dar. Man kann zwar aus den schweren Crown- und den leichten Flintsilikaten Glaspaare zusammenstellen, bei denen die Abweichung vom proportionalen Gange der Dispersion geringer ist, doch wird dann der Erfolg durch den zugleich abnehmenden Unterschied in der relativen mittleren Dispersion vereitelt. So liefert z. B. die Verbindung der beiden Gläser 17 und 31 eine Brennweitenkurve, die fast genau mit der Kurve (1) der Gläser 8 und 36 zusammenfällt 1). Erst die Anwendung der Phosphat- und Boratgläser führte zu einer erheblichen Verkürzung des sekundären Spektrums, wie sie z. B. durch Verbindung der Gläser 3 und 28 erreicht werden kann, und lieferte darüber hinaus dem Optiker Kombinationen mit bloss tertiärem Reste der Achromatisierung, wie die Paare: 3 und 24, 2 und 21, 1 und 21, 8 und 25.

20. Andere Art der Achromatisierung. Man kann nach einem zuerst von Scheibner<sup>2</sup>) gemachten Vorschlage die Achromatisierung einer Doppellinse auch in der Weise vornehmen, dass man, durch

<sup>1)</sup> Man vergleiche die "Mitteilungen aus d. glastechn. Labor. in Jena", Zeitschr. für Instr. 6. 341. (1886), von Czapski, der die Erfolglosigkeit derartiger Versuche nachdrücklich hervorhebt.

<sup>2)</sup> Abhandl. d. Sächs. Akad. 11, S. 565. (1876.)

passende Verfügung über die beiden Differenzen der Linsenkrümmungen, für eine vorgeschriebene Wellenlänge  $\lambda_0$  die Zerstreuung der chromatischen Brennpunkte ganz aufhebt, wodurch die Brennweite für  $\lambda_0$  ein Minimum wird. Wenn es sich um direkte Beobachtung mit dem Auge handelt, ist hierbei die zwischen D und F liegende Stelle grösster Helligkeit des Spektrums zu wählen, indem man  $\lambda_0 = 0.55~\mu$  setzt, während z. B. für photographische Zwecke die Stelle der stärksten chemischen Wirkung aufzusuchen sein würde.

Man führe in die Gleichung (1.) des Art. 18 die der Wellenlänge  $\lambda_0$  zugeordneten Brechungsindices  $n_0$ ,  $n'_0$  ein, wobei  $\varphi$  den Wert  $\varphi_0$  annehmen möge, ersetze in der Gleichung (2.) die Dispersionen  $\delta$ ,  $\delta'$  durch die Differentiale dn, dn' und fordere, dass das zugehörige  $d\varphi$  verschwinde. Die beiden so erhaltenen Gleichungen liefern durch Auflösung:

$$\frac{\varphi_0}{k} = n_0 - \mathbf{I} - (n'_0 - \mathbf{I}) \left(\frac{dn}{dn'}\right)_0$$

$$\frac{\varphi_0}{k'} = n'_0 - \mathbf{I} - (n_0 - \mathbf{I}) \left(\frac{dn'}{dn}\right)_0$$

Zur Bestimmung von k und k' ist also die Kenntnis des Differentialquotienten  $(dn/dn')_0$  erforderlich. Man erhält ihn mit hinreichender Genauigkeit aus einer empirischen Dispersionsformel, die drei von  $\lambda$ abhängige Glieder umfasst, indem man den Quotienten aus  $(dn/d\lambda)_0$ und  $(dn'/d\lambda)_0$  bildet; da die bewährtesten Dispersionsformeln n als Funktion von  $\lambda^2$  oder von  $1/\lambda^2$  darstellen, so kann hierbei auch eine dieser Grössen an die Stelle von  $\lambda$  treten.

Um das Ergebnis dieser Achromatisierungsweise zu übersehen, setzt man die vorstehenden Werte von k und k' in die Gleichung (2.) des Art. 18 ein und berechnet von  $\lambda_0$  aus für eine genügende Anzahl von Dispersionen  $\delta$ ,  $\delta'$ , die man durch fortgesetzte Anwendung der Dispersionsformel gewinnt, die zugehörigen Variationen  $\varepsilon$  der Linsenstärke. Man erhält so die Längenabweichungen der Brennweiten für die verschiedenen Wellenlängen von dem zu  $\lambda_0$  gehörigen Minimum und stellt sie, wie in Fig. 1, graphisch dar.

Czapski hat diese Art der Achromatisierung für die drei Glaspaare:  $^{8}/_{36}$ ,  $^{3}/_{28}$ ,  $^{3}/_{24}$  rechnerisch durchgeführt, indem er den Wert  $\lambda_{0}=0.55~\mu$  zu Grunde legte und die Längenabweichungen der Brennweiten für die zwischen  $\lambda=0.77~\mu$  und  $\lambda=0.41~\mu$  liegenden Farben in Abschnitten von je 0.04  $\mu$  ermittelte<sup>1</sup>). Das Ergebnis fällt

Zeitschr, f. Instr. 6, 342. (1886). Die erhaltenen Zahlen und die daraus hervorgehenden drei Kurven sind auch wiedergegeben in Winkelmanns Handb. d. Physik, II. 1. S. 146—147.

ganz ähnlich aus wie bei der Vereinigung der Brennpunkte für die Linien C und F. Die Kombinationen  $^8/_{36}$  und  $^3/_{28}$  liefern parabolische Kurven, also sekundäre Spektra, von denen das zweite etwa die halbe Ausdehnung des ersten hat; die Kombination  $^3/_{24}$  vereinigt die Farben so, dass die ganze Längenabweichung von A' bis F sehr klein ist.

**21.** Mannigfaltigkeit der Glasarten. Wenn man alle im Art. 17 aufgeführten Glasarten in ein Koordinatennetz einträgt, indem man den Brechungsindex für die Linie D als Abscisse und die mittlere Dispersion  $\Delta$  als Ordinate benutzt, so gruppieren sich sämtliche älteren Gläser an einer geraden Linie entlang, von der nur wenige, mit kleinem Brechungsindex, sich etwas weiter entfernen. Die daraus hervorgehende Abhängigkeit zwischen n und  $\Delta$  hat annähernd die Form:

 $\Delta = 0.07812 n - 0.10962$ .

Sie macht die Grösse  $\nu$ , die als Funktion zweier Veränderlichen definiert ist, thatsächlich zu einer Funktion von nur einer unabhängig Veränderlichen. Diese bei optischen Anwendungen hinderliche Beschränkung ist durch die neu hinzugekommenen Glasarten in erheblichem Umfange aufgehoben; indem sie sich in dem fraglichen Diagramm von der angegebenen Geraden nach der Seite der Abscissenachse entfernen, verbreiten sie sich über eine grössere Fläche<sup>1</sup>).

Ausserdem ist noch eine andere, ebenso unwillkommene Einförmigkeit beseitigt. Wie es, aus dem angegebenen Grunde, im Bereiche der älteren Gläser nicht möglich ist, die mittlere Dispersion  $\Delta$  erheblich zu ändern, ohne zu sehr verschiedenen Werten von  $\nu$  zu greifen, so gelingt es auch nicht, bei annähernd gleichem  $\nu$  den Gang der Dispersion wesentlich abzuändern. So zeigen z. B. die Gläser 6, 7, 8, 9 nur unerhebliche Unterschiede in den drei relativen Partial-dispersionen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Im Gegensatze zu diesen wird aber durch das neue Borat-Crown 10 das rote Ende des Spektrums beträchtlich gedehnt und das blaue Ende gekürzt. Auch die Glaspaare  $^{28}/_{24}$  und  $^{28}/_{29}$  liefern weitere Beispiele für die der praktischen Optik früher nicht gebotene Möglichkeit, bei annähernd gleichem  $\nu$  den verschiedenen Teilen des Spektrums relativ ungleiche Ausdehnung zu geben.

**22.** Hypochromatische und hyperchromatische Doppellinsen. Da unter den gegebenen Glasarten auch Paare von solchen vorkommen, die bei gleichem oder wenigstens annähernd gleichem

<sup>1)</sup> Für die ersten 44 Gläser hat Czapski das Diagramm entworfen in d. Zeitschr. f. Instr. 6. 345. (1886).

Brechungsindex ungleiche Dispersion aufweisen, so ist die Möglichkeit geboten, die im vorhergehenden Artikel hervorgehobene Mannigfaltigkeit der Gläser in gewissem Sinne künstlich noch mehr zu erweitern, wie aus folgender Ueberlegung hervorgeht<sup>1</sup>).

Die Gleichung (1.) des Art. 18 für die aus den Einzellinsen L und L' durch Verkittung hergestellte Doppellinse geht über in:

$$\varphi = k_e (n - \mathbf{1}), \dots (\mathbf{1}.)$$

wenn n' = n ist und:

$$k+k'=k$$

gesetzt wird, wonach  $k_e$  das sogenannte äussere Krümmungsmass der Doppellinse darstellt.

Benutzt man nun die Gleichung (2.) des Art. 18 zur Definition der Dispersionsgrösse  $\varrho$ , indem man:

$$k_e \varrho = k\delta + k'\delta'$$
 . . . (2.)

setzt, so ergiebt sich, dass die Doppellinse äquivalent ist einer einfachen Linse mit Grenzflächen von der Krümmungsdifferenz  $k_e$  und aus einer Glasart, die den Brechungsindex n und die Dispersion  $\varrho$  besitzt.

Die resultierende Dispersion  $\varrho$  lässt sich sowohl unter die kleinere von den beiden Dispersionen  $\delta$ ,  $\delta'$  erniedrigen als auch über die grössere erhöhen. Im ersten Falle darf die Doppellinse als hypochromatisch, im zweiten als hyperchromatisch bezeichnet werden.

Die Gleichung (2.) lässt sich nämlich leicht auf die beiden Formen:

$$\varrho = \delta + \frac{k'}{k_e} (\delta' - \delta) \quad . \quad . \quad (3.)$$

$$\varrho = \delta' + \frac{k}{k_e} (\delta - \delta') \quad . \quad . \quad (4.)$$

bringen. Nun werde festgesetzt, dass immer:

$$k > 0$$
,  $k' < 0$ 

sein soll. Dann ergibt sich die Zusammengehörigkeit der nachfolgenden Ungleichungen aus der jedesmal vorangesetzten Gleichung.

<sup>1)</sup> Vgl. die deutschen Patentschriften Nr. 88889 und 92313 der Firma C. Zeiss.

Wenn demnach bei den optischen Gläsern die zu ein und demselben Brechungsindex gehörigen Dispersionen an bestimmte Grenzen gebunden sind, so lässt sich doch durch die angegebene Kombination zweier Gläser von gleichem Index sowohl die untere als auch die obere Grenze überschreiten. Die untere, indem man in der positiven Doppellinse dem positiven, in der negativen dem negativen Bestandteile die schwächere Dispersion zuteilt; die obere, indem man in der positiven Doppellinse dem positiven, in der negativen dem negativen Bestandteile die stärkere Dispersion zuteilt.

Die chromatische Differenz der sphärischen Aberration. Die Bedingung n=n' kann sich, auch wenn sie streng erfüllt ist, nur auf Strahlen von einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda_0$  beziehen, denen auch die reciproke Brennweite  $\varphi$  zukommt. Da diese Strahlen an der Verkittungsfläche gar keine Brechung erfahren, so ist ihre sphärische Aberration unabhängig von der Krümmung der Verkittungsfläche und genau so gross wie bei einer einfachen, durch die Grössen n und  $k_e$  gekennzeichneten Linse.

Die sphärische Aberration der übrigen Strahlen ist zwar von der Krümmung der Innenfläche abhängig, wird aber doch vorwiegend durch die beiden äusseren Linsenflächen bestimmt. Dasselbe gilt also auch für die mit den Farbenunterschieden verknüpften Differenzen ihrer sphärischen Abweichungen. Da nun an den Aussenflächen nicht die resultierende Dispersion  $\varrho$  wirksam ist, sondern die Einzeldispersionen  $\delta$ ,  $\delta$  auftreten, so haben in dem durch die chromatischen Brennpunkte der Randzone gebildeten Spektrum alle Farben, deren Wellenlänge von  $\lambda_0$  verschieden ist, eine etwas andere Lage als sie bei der einfachen Linse aus einem Glase von der Dispersion  $\varrho$  haben würden. In der chromatischen Differenz der sphärischen Aberration ist also die zusammengesetzte Linse der einfachen nicht genau gleichwertig; vielmehr wird die hypochromatische Doppellinse etwas grössere, die hyperchromatische etwas kleinere Beträge dieser Abweichungen aufweisen als die einfache Linse.

**23.** Ultrarotes und ultraviolettes Spektrum. Eine Untersuchung der Dispersion über die Grenzen des sichtbaren Spektrums hinaus ist für 13 Jenaer Glasarten durch H. Rubens¹) und H. Simon²) ausgeführt. Da diese 13 Gläser in dem Verzeichnis des Art. 17 nicht enthalten sind, so folgen hier die Angaben, aus denen sich ihre

<sup>1)</sup> Ueber Dispersion ultraroter Strahlen. Ann. d. Phys. u. Chem. 45. 238. (1892).

<sup>2)</sup> Ueber Dispersion ultravioletter Strahlen. Dissert, Berlin 1894. Ein Auszug unter gleichem Titel in den Ann. d. Phys. u. Chem. 53. 542. (1894).

Stellung im System ergiebt. Ausserdem ist noch die grösste und die kleinste Wellenlänge angegeben, bis zu der sich die Dispersionsbestimmung in jedem Falle erstreckte.

				$\delta_1 \cdot 10^5$	$\delta_2 \cdot 10^5$	$\delta_3$ ·10 $^5$
	$n_D$	1.105	ν	$\alpha \cdot 10^3$	$\beta$ ·10 $^3$	8.108
S. 179. Mittleres Phosphatcrown 2,020 $\mu$ — 0,3261 $\mu$	1,56207	837	67,2	556 664	587 701	479 572
O. 1092. Leichtes Barytcrown 2,200 $\mu$ — 0,2763 $\mu$	1,51698	853	60,6	555 651	601 705	489 573
S. 204. Boratcrown 1,977 $\mu$ — 0,2763 $\mu$	1,51007	868	58,8	581 669	603 695	482 555
O. 1143. Schweres Bariumsilikaterown 2,113 $\mu$ — 0,2837 $\mu$	1,57422	1006	57,1	640 636	704 700	584 581
O. 1151. Silikatcrown mit hoher Dispersion 2,120 $\mu$ — 0,2980 $\mu$	1,52002	1003	51,8	634 632	713	597 595
O. 451. Leichtes Silikatflint 2,490 $\mu$ — 0,2980 $\mu$	1,57524	1396	41,1	855 612	991 710	840 602
O. 469. Schweres Silikatflint 2,502 $\mu$ — 0,3261 $\mu$	1,64985	1927	33,7	1165 605	1382 717	1194 620
O. 500. Schweres Silikatflint, schwachgelb $2,316 \mu$ — $0,3403 \mu$	1,75130	2723	27,6	1600 588	1961 720	1709 628
S. 163. Schwerstes Silikatflint, gelb 2,368 $\mu$ — 0,4340 $\mu$	1,88995	3997	22,3	2293 574	2895 724	2603 651
0. 1442. Sehr schweres Barytcrown 0,768 μ — 0,3133 μ	1,60956	1062	57,4	679 639	750 706	614 578
O. 1230. Schweres Barytcrownglas $0.768 \mu - 0.2837 \mu$	1,57363	1006	57,0	632 628	716 712	57 <b>2</b> 569
O. 1250. Crown mit hoher Dispersion 0,768 $\mu$ — 0,2980 $\mu$	1,52046	1010	51,5	636 630	706 699	589 583
O. 1398. Alkalihaltiges Barytbleiglas 0,768 $\mu$ – 0,3081 $\mu$	1,58282	1244	46,8	774 622	896 720	74 <b>2</b> 596

Ultrarotes Spektrum. Rubens hat die Dispersion für die neun ersten Gläser (sowie für Wasser, Schwefelkohlenstoff, Xylol, Benzol, Quarz, Steinsalz und Flussspat) von der Linie G' bis zu den angegebenen grössten Wellenlängen nach der Methode der minimalen Ablenkung an Prismen bestimmt, wobei im ultraroten Gebiet bei starker Dispersion ein Eisendraht-, bei schwacher ein Platindrahtbolometer angewandt wurde.

Die Strahlen eines Linnemannschen Zirkonbrenners wurden durch eine Linse parallel gemacht und dann unter 45° auf zwei aneinander gepresste ebene Glasplatten geworfen, zwischen denen sich eine planparallele Luftschicht von geringer Dicke befand; eine zweite Linse vereinigte die reflektierten Strahlen wieder in der Spaltebene eines Spektrometers. Die durch Reflexion an den beiden inneren Glasflächen entstandenen Bilder der Lichtquelle, die wegen der geringen Dicke der Luftschicht für das Auge zusammenfielen,

bedeckten den Spalt auf seiner ganzen Länge. Im Fernrohr erscheint dann das Spektrum durchzogen von vertikalen Interferenzstreifen, die von dem Gangunterschiede der beiden reflektierten Strahlenbündel herrühren. Die Wellenlängen der ausgelöschten Strahlen sind durch die Gleichung:

$$m \cdot \lambda_m = K$$
 . . (1.)

bestimmt, in der man für m eine Reihe von aufeinander folgenden ganzen Zahlen zu setzen hat, während die Konstante K gleich  $2 d \cos \alpha$  ist, wenn d die Dicke der Luftschicht und  $\alpha$  den Einfallswinkel der Strahlen, also hier  $4.5^{\circ}$ , bezeichnet.

Nachdem durch Okulareinstellung die Ablenkungen für die vier Linien G', F, D, C von bekannter Wellenlänge bestimmt waren, konnte durch graphische Interpolation die einer anderen Ablenkung zugehörige Wellenlänge gefunden werden. So ergaben sich die Wellenlängen für die in das sichtbare Spektrum fallenden Interferenzstreifen. Versteht man nun unter m in (1.) die dem ersten Streifen im Ultraroten zukommende Ordnungszahl, so sind die Ordnungszahlen der Streifen im sichtbaren Gebiet m+1, m+2, . . . und die Zahl m lässt sich aus den Gleichungen:

$$(m+1)\lambda_{m+1} = (m+2)\lambda_{m+2} = \text{u. s. w.}$$
 (2.)

leicht finden. Dann liefern die Produkte  $(m+1)\lambda_{m+2}$ ,  $(m+2)\lambda_{m+2}$ , ... ebensoviele Werte für K, aus denen das Mittel genommen wird.

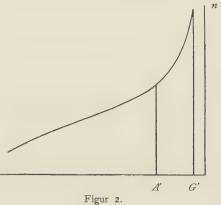
Hiernach begann die bolometrische Untersuchung der Dispersion im Ultraroten. Das erste Minimum des Galvanometerausschlages zeigt die Lage des ersten Interferenzstreifens an; da seine Ordnungszahl m und die Konstante K bekannt sind, so kann aus (1.) die zugehörige Wellenlänge berechnet werden. Ebenso ermittelt man Lage und Wellenlänge der folgenden Streifen, deren Ordnungszahlen m-1, m-2, . . . sind. Da die Maxima des Galvanometerausschlages ebenso deutlich hervortraten wie die Minima, so wurden sie ebenfalls zur Bestimmung der Dispersion benutzt. Die einem Maximum entsprechende Wellenlänge ist K/(n+1/2), wenn n und n+1 die Ordnungszahlen der benachbarten Minima sind. Bei O. 1092 fanden sich im Ultraroten fünf, bei den übrigen acht Gläsern sechs Minima.

Auf Grund seiner Messungen hat Rubens die Dispersionskurven der neun Gläser, mit der Wellenlänge als Abscisse und dem Brechungsindex als Ordinate, gezeichnet; die des Glases O. 1151 giebt Fig. 2 in verkleinertem Massstabe (30  $\lambda$  — 10 und 1000 n —1490 je 1 mm) wieder. Die fünf Crowngläser weisen je einen im ultraroten Gebiete liegenden Inflexionspunkt auf, der den Kurven der

Flintgläser fehlt. Eine spätere Untersuchung 1) über die Dispersion (im Flussspat, Quarz, Steinsalz, Sylvin und) in dem Flintglase O. 500,

bei der die Versuchsanordnung ähnlich, die Apparate aber vollkommener waren, ergab freilich für das genannte Flint einen deutlich hervortretenden Inflexionspunkt, etwa bei  $\lambda = 1.5 \mu$ .

Ultraviolettes Spektrum. Simon bestimmte die Dispersion für die sämtlichen 13 Glasarten (sowie für Quarz, Flussspat, Wasser, Benzol Xylol, A. Schwefelkohlenstoff und a-Monobromnaphtalin) von der Linie



A' bis zu den oben angegebenen kleinsten Wellenlängen an Prismen, deren brechender Winkel etwa 300 betrug. In dem Gebiete zwischen A' und G' wurde die Methode der minimalen Ablenkung angewandt; das ultraviolette Gebiet wurde nach der Methode des senkrecht einfallenden Strahles, unter Benutzung von Zink- und Kadmiumlinien, photographisch untersucht.

Eine Bogenlampe, deren ausgehöhlte positive Kohle das Zink oder Kadmium aufnahm, brachte das Linienspektrum hervor, zu dessen Aufnahme Schleussnersche Platten dienten. Zwei achromatische Objektive aus Quarz und Flussspat, nach Rechnungen von Czapski in der optischen Werkstätte von C. Zeiss in Jena hergestellt, lieferten scharfe Bilder des ganzen Spektrums zwischen 0,36 und 0,202 µ auf einer Platte. Die Wellenlängen der benutzten Linien waren aus den Untersuchungen von Kayser und Runge sowie von Cornu bekannt. Vorversuche hatten ergeben, dass die von Rubens im ultraroten Gebiete angewandte Interferenzmethode für das ultraviolette sich nicht eignete, da die Interferenzstreifen, infolge der stark anwachsenden Dispersion, immer verwaschener wurden. Die in der angegebenen Weise bestimmten Brechungsindices dürfen als auf vier Decimalen genau betrachtet werden.

Auch Simon hat nach seinen Beobachtungen die Dispersionskurven mit der Wellenlänge als Abscisse und dem Brechungsindex als Ordinate gezeichnet. Sie schliessen sich bei den ersten neun Gläsern den von Rubens entworfenen Kurven bis auf eine geringe

<sup>1)</sup> Prüfung der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel. Annal. d. Phys. u. Chem. 53. 267. (1894).

Parallelverschiebung gut an. Soweit diese Verschiebung aus kleinen Beobachtungsfehlern herrührt, beansprucht Simon für seine Bestimmungen die grössere Genauigkeit.

Eine Uebersicht über die gesamten Beobachtungen bietet die folgende von Simon gegebene Zusammenstellung¹). Die erste

0,3610 0,3466 0,3403 0,3261 0,3133 0,3081 0,2980 0,2880 0,2837 0,2763	0,768 0,6563 0,5892 0,5349 0,5086 0,4861 0,4800 0,4678 0,4340	2,4 2,2 2,0 1,8 1,6 1,4 1,2 1,0 0,8	
1,58330 1,58632 1,58776 1,59138	1,55651 1,55957 1,56257 1,56476 1,56643 1,56794 1,56847 1,56949	1,5390 1,5424 1,3452 1,5476 1,5476 1,5522 1,5555	S. 179
1,53897 1,54369 1,54755 1,55343 1,55723 1,56161 1,56372	1,51143 1,51446 1,51698 1,51971 1,52132 1,52239 1,52354 1,52354 1,52354 1,52354	1,4943 1,4967 1,4988 1,5008 1,5027 1,5048 1,5071 1,5071	0. 1092
1,53195 1,53509 1,53660 1,54046 1,54424 1,54625 1,55005 1,556487 1,556027	1,50426 1,50742 1,51007 1,51287 1,51610 1,51662 1,51769 1,52092	1,4845 1,4884 1,4919 1,4950 1,4979 1,5009	S. 204
1,60022 1,60399 1,60583 1,61045 1,61525 1,61744 1,62213 1,62742 1,62742	1,56782 1,57120 1,57422 1,57938 1,58126 1,58188 1,58306 1,58306	1,5515 1,5541 1,5588 1,5588 1,5611 1,5637	0. 1143 0. 1151
1,54664 1,55262 1,55270 1,55377 1,56307 1,56558 1,57093	1,51368 1,51712 1,52002 1,52327 1,52325 1,52715 1,52782 1,52782 1,52903	1,4973 1,4999 1,5024 1,5048 1,5069 1,5096	0. 1151
1,61389 1,62008 1,62320 1,63134 1,64024 1,64453 1,65397	1,56669 1,57524 1,57524 1,57524 1,58297 1,58297 1,58595 1,5859355	1,5440 1,5463 1,5487 1,5587 1,5535 1,5535 1,5559 1,5559 1,5659	0. 451 0.
1,70536 1,71485 1,71968 1,73245	1,63820 1,64440 1,64985 1,65601 1,65979 1,66367 1,66482 1,66725 1,66725	1,6131 1,6150 1,6171 1,6193 1,6217 1,6246 1,6277 1,6373	0. 469
1,83263 1,84731 1,85487	1,73530 1,74368 1,75130 1,75935 1,76539 1,77091 1,77091 1,77090 1,778800	1,7082 1,7104 1,7127 1,7151 1,7151 1,7264 1,7264 1,7339	0. 500
	1,86702 1,87893 1,88995 1,80262 1,91890	1,8286 1,8310 1,8334 1,8334 1,8396 1,8483 1,8483 1,8483 1,8541 1,8541	S. 163
1,63683 1,64077 1,64271 1,64754 1,65254	1,60277 1,60644 1,60956 1,61292 1,61504 1,61706 1,61770 1,61891 1,62320		0. 1442
1,59951 1,60326 1,60510 1,60973 1,61446 1,61644 1,62122 1,62642 1,62642	1,5,6,7,3,1 1,5,7,3,6,3 1,5,7,3,6,3 1,5,8,8,3 1,5,8,8,3 1,5,8,8,1 1,5,8,8,1 1,5,8,8,1 1,5,8,8,1 1,5,8,8,1 1,5,8,8,1 1,5,8,8,1 1,5,8,8,1 1,5,8,8,1 1,5,8,8,1 1,5,8,8,1 1,5,8,8,1 1,5,8,8,1 1,5,8,8,1 1,5,8,8,1 1,5,8,8,1 1,5,8,8,1 1,5,8,8,1 1,5,8,8,1 1,5,8,8,8,1 1,5,8,8,8,8,1 1,5,8,8,8,8,8,8,8,8,8,8,8,8,8,8,8,8,8,8,		1442 0. 1230 0.
1,54726 1,55132 1,55330 1,55838 1,56381 1,56632 1,57176	1,51410 1,51742 1,52046 1,52363 1,52567 1,52752 1,52824 1,529466		
1,61691 1,62228 1,62492 1,63166 1,63908 1,64258	1,57508 1,57934 1,58282 1,58688 1,58688 1,58948 1,59178 1,59257 1,59257 1,59257		1250 0. 1398

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 53. 555.

Spalte giebt die Wellenlängen, bezogen auf  $\mu=0.001$  mm an, die folgenden enthalten die Brechungsindices. Die für das Ultrarote angegebenen Werte sind aus den Bestimmungen von Rubens durch graphische Interpolation ermittelt, da sich die Originalzahlen nicht bei allen Gläsern auf dieselben Wellenlängen beziehen; die Werte für das sichtbare und das ultraviolette Gebiet sind den Beobachtungen von Simon entnommen.

**24.** Absorption. Der Verlauf der Dispersion in farblos durchsichtigen Stoffen lässt sich theoretisch auf ihr Absorptionsvermögen für ultrarote und für ultraviolette Strahlen zurückführen.

Für den Fall, dass nur zwei wirksame Absorptionsstreifen angenommen werden, deren Mitten im Ultraroten bei der Wellenlänge  $\lambda_1$  und im Ultravioletten bei der Wellenlänge  $\lambda_2$  liegen, führt die elastisch-optische Theorie zu der Gleichung:

$$n^{2} = a^{2} - \frac{M_{1}}{\lambda_{1}^{2} - \lambda^{2}} + \frac{M_{2}}{\lambda^{2} - \lambda_{2}^{2}}, \quad . \quad . \quad (1.)$$

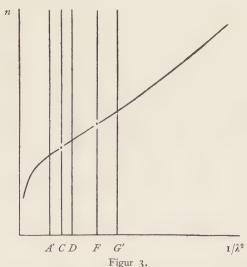
die den Verlauf der Dispersion in dem Gebiete zwischen den beiden Absorptionsstellen regelt. Rubens hat gezeigt¹), dass seine genaueren Dispersionsbestimmungen für das schwere Silikatflint O. 500, die sich von der Wellenlänge 0,40444  $\mu$  bis zu 4,06  $\mu$  erstrecken, durch die Gleichung (1.) in sehr befriedigender Weise dargestellt werden, wenn man den darin enthaltenen fünf Konstanten folgende Werte giebt:  $a^2 = 6,7716$ ,  $M_1 = 1508,2$ ,  $M_2 = 0,03672$ ,  $\lambda_1^2 = 394,65$ ,  $\lambda_2^2 = 0,0404$ . Demnach würden sich die Beobachtungen durch Annahme einer unteren Absorptionsstelle bei etwa 19,9  $\mu$  und einer oberen bei etwa 0,2  $\mu$  erklären lassen; jedenfalls ergiebt sich, dass die untere sehr weit vom Gebiete der sichtbaren Strahlung entfernt ist, während die obere diesem nahe liegt. In der That zeigt die beginnende Gelbfärbung an, dass die obere Absorption bereits merklich in das sichtbare Gebiet übergreift.

Die graphische Darstellung von Dispersionsbestimmungen an einer Glasart lässt den Einfluss der beiden Absorptionsgebiete deutlich erkennen, wenn die Beobachtungen hinreichend weit in das Ultrarote ausgedehnt sind. Es liegt am nächsten, die Kurve  $n=f(\lambda)$  zu zeichnen, wie es in Fig. 2 für das Glas O. 1151 geschehen ist. Die zugehörige Dispersionsstärke ist dann der negativ genommene Differentialquotient von n nach  $\lambda$ ; ihr Verlauf ist an der Tangente der Kurve leicht zu verfolgen. Sie nimmt, wie Fig. 2 lehrt, beim Uebergange vom roten zum blauen Ende des sichtbaren Spektrums

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 54. 480. (1895.)

erheblich zu; bei Flintglas ist diese Zunahme noch stärker. In allen Fällen ist also der Einfluss der oberen Absorption, wie ihn die Gleichung (1.) bei abnehmendem \( \lambda \) erwarten lässt, sehr deutlich wahrzunehmen. Beim Eintritt in das Ultrarote nimmt die Dispersionsstärke zunächst noch weiter ab, erreicht aber, wie der in der Dispersionskurve auftretende Inflexionspunkt zu erkennen giebt, ein Minimum und beginnt dann, unter dem zunehmenden Einflusse der unteren Absorption, von neuem zu wachsen. Die genauere Bestimmung der Lage des Inflexionspunktes wird durch den Umstand erschwert, dass die Dispersionskurve in seiner Umgebung auf einer längeren Strecke nahezu geradlinig verläuft. An den Kurven, die Rubens für die von ihm untersuchten neun Glasarten gezeichnet hat, bleibt nun die Wirkung der unteren Absorption hinter der der oberen zurück. Bei den vier Flintgläsern hätte die Beobachtung im Ultraroten noch viel weiter fortgesetzt werden müssen, um den gekrümmten Zweig am unteren Ende der Dispersionskurven zu erreichen; bei den fünf Crowngläsern ist eine kurze Strecke von merklicher Krümmung erreicht.

Das ganze Verhalten weist darauf hin, dass durchweg die wirksame obere Absorption dem Gebiete der sichtbaren Strahlen näher liegt, als die untere; dass ferner bei den Flintgläsern die obere noch näher rückt, und die untere sich noch weiter entfernt als bei den Crowngläsern.



Die an sich schwache Wirkung der unteren Absorption tritt deutlicher hervor, wenn man die Dispersions-

kurve  $n = F(1/\lambda^2)$ , anstatt  $n = f(\lambda)$ , zeichnet. Ein Vergleich der in Fig. 3 für O. 1151 nach den Beobachtungen von Rubens und Simon (im Massstabe von 1 mm für  $4 \cdot 1/\lambda^2$  und 500 n - 740) gezeichneten Kurve F mit der in Fig. 2 für dasselbe Crown dargestellten Kurve f zeigt den Unterschied. Auch F wird durch einen Inflexionspunkt in zwei

Aeste zerlegt, deren physikalische Bedeutung dieselbe ist, wie die der beiden Zweige von f, die Inflexionsstelle fällt aber jetzt in den sichtbaren

Teil des Spektrums und der im Ultraroten liegende Kurvenzweig lässt die dispergierende Wirkung der unteren Absorption gut erkennen. Der Unterschied wird verständlich, wenn man beachtet, dass unabhängig von der besonderen Form der Dispersionsgleichung immer:

$$\frac{d^2n}{d(1/\lambda^2)^2} = \frac{\lambda^5}{4} \left( 3 \frac{dn}{d\lambda} + \lambda \frac{d^2n}{d\lambda^2} \right) \cdot \cdot \cdot (2.)$$

ist. Da nämlich  $dn/d\lambda$  stets negativ bleibt, so wird an der Stelle, wo bei wachsendem  $\lambda$  erst  $d^2n/d\lambda^2 = 0$  wird,  $d^2n/d\left(\frac{1}{\lambda^2}\right)^2$  bereits negativ sein.

Da der Inflexionspunkt von F bei Crowngläsern im sichtbaren Spektrum liegt und bei Flintgläsern zwar dessen untere Grenze erreicht, aber nie weit in das Ultrarote vorrückt, so weicht der in das sichtbare Gebiet fallende Teil von F immer nur wenig von einer Geraden ab. Daher genügen besonders die Crowngläser in diesem Teile mit einiger Annäherung der einfachsten Form der Cauchyschen Dispersionsgleichung:

 $n = A + \frac{B}{\lambda^2} \cdot \cdot \cdot (3.)$ 

Der Kurve F ist als Mass der Dispersionsstärke der Differentialquotient von n nach  $^1/\lambda^2$  zugeordnet; diese verhält sich wesentlich anders als die früher durch —  $dn/d\lambda$  definierte Dispersionsstärke, da bei derselben Glasart in dem Gebiete zwischen dem Inflexionspunkte von F und dem von f die eine wächst, während die andere abnimmt. Nach dem Vorgange Sellmeiers 1) hat Pulfrich 2) die zu F gehörige Dispersionsstärke benutzt, um Aufschluss über das Absorptionsvermögen für ultrarote und ultraviolette Strahlen zu gewinnen.

**25.** Fortsetzung: Messung der Absorption. Für eine Reihe von Glasarten liegen direkte Bestimmungen des Absorptionsvermögens vor. Die hier in Betracht kommenden Messungen erstrecken sich zum Teil auf sichtbare Strahlen, deren Wellenlängen zwischen 0,677  $\mu$  und 0,436  $\mu$  liegen; zum Teil auf stärker brechbare Strahlen zwischen 0,434  $\mu$  und 0,375  $\mu$ ; endlich auf ultrarote Strahlen.

Absorption im sichtbaren Spektrum: 0,677—0,436  $\mu$ . Die nachstehenden Beobachtungen hat Müller mit dem von H. C. Vogel etwas abgeänderten Glanschen Spektralphotometer³) ausgeführt. Sie beziehen sich auf die fünf Gläser: O. 340, O. 102, O. 93, O. 203, O. 598,

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 143. 272. (1871).

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 45. 648. u. 664. (1892). Vgl. auch Winkelmanns Handb. d. Phys. II. 1. 326.

<sup>3)</sup> Berichte d. Berliner Akademie, März 1877.

die im Verzeichnisse des Art. 17 die laufenden Nummern: 64, 38, 37 13, 51 tragen, und sind von Vogel mitgeteilt<sup>1</sup>).

Veranlasst wurde die Untersuchung durch den Umstand, dass für das Objektiv des grossen Potsdamer Refraktors das Flint O. 340 und das Crown O. 203 gewählt wurden und die übrigen Glasarten bei der Herstellung der zugehörigen Spektralapparate Verwendung fanden.

Die in Millimetern gemessene Dicke der benutzten Glasplatten ist in der nachfolgenden Zusammenstellung neben  $\beta$  verzeichnet. Die Beobachtungen wurden nach der Formel:

$$K_{\alpha} = K_{\beta}^{\alpha/\beta}$$

auf die Glasdicke  $\alpha=$  100 mm reduziert; es sind demnach  $K_{\alpha}$  und  $K_{\beta}$  die Bruchteile, auf die das Licht seine Intensität vermindert, wenn es im Glase die Wegstrecken  $\alpha$  und  $\beta$  zurücklegt.

	O. 340	O. 102	O. 93	O. 203	O. 598
$\beta = n_{b_1} =$	148 1,5835	100 1,657	114,8 1,632	141,5	102,5

Der Einfluss der Reflexion ist nach der Fresnelschen Formel:

$$R = I - \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$$

berechnet, worin R den Bruchteil bedeutet, auf den die Intensität des Lichtes durch Reflexion sinkt, wenn es in Glas vom Brechungsindex n senkrecht einfällt. Dabei ist der Wert  $n_{b_1}$  für die Linie  $b_1$  mit der Wellenlänge  $\lambda = 0.518~\mu$  zu Grunde gelegt.

Die in der angegebenen Weise ermittelten Werte von  $K_{\alpha}$  beziehen sich auf sieben verschiedene Wellenlängen; sie sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt.

$\lambda =$	0,677	0,580	0,535	0,503	0,477	0,455	0,436 μ
Flint O. 340 " O. 102 " O. 93 Crown O. 203 " O. 598	0,939 0,794 0,943 0,903 0,860	0,878 0,829 0,903 0,872 0,818	0,907 0,808 0,879 0,898 0,792	0,782 0,871 0,872	0,700	0,663 0,807 0,822	0,566 0,714 0,806

Die Beobachtungen bei  $\lambda = 0.436~\mu$  boten wegen der Lichtschwäche im Blau (bei Anwendung von Petroleumlicht) Schwierigkeiten. Vogel hat diese Beobachtungen, mit Rücksicht auf sein für

<sup>1)</sup> H. C. Vogel: Die Lichtabsorption als massgebender Faktor bei der Wahl der Dimension des Objektivs für den grossen Refraktor des Potsdamer Observatoriums. Berichte d. Berl. Akad., November 1896. Auch Mathematische u. naturw. Mitteil, 1896. 623.

brechbarere Strahlen sehr empfindliches Auge, wiederholt. Er fand hier für  $K_a$ :

Flint	Ο.	340	0,706
22	Ο.	102	0,542
Crown	Ο.	203	0,765
91	О.	598	0,655

Auffallend ist der Unterschied zwischen den beiden Beobachtungen für O. 598; hier findet Vogel eine merklich stärkere Absorption als Müller, während beide Beobachter bei demselben Glase im hellen Teile des Spektrums sehr gut übereinstimmende Werte von  $K_{\alpha}$  ermittelt haben.

Absorption für brechbarere Strahlen: 0,434—0,375  $\mu$ . Für die Platten aus den drei Gläsern O. 340, O. 102, O. 203 wurde die Absorption im oberen Teile des Spektrums weiter verfolgt<sup>1</sup>). Die Werte von  $\beta$  und die zur Berechnung des Einflusses der Reflexion benutzten Brechungsindices für h, also für  $\lambda = 0,410$   $\mu$ , sind:

$$\beta = 148$$
 100 141,5  
 $n_h = 1,601$  1,682 1,532

Zu bemerken ist, dass die Absorption nicht mit abnehmender Wellenlänge stetig wächst. Sie bleibt vielmehr über grössere Strecken des Spektrums nahezu konstant, um dann an bestimmten Stellen mehr sprungweise zu wachsen. Daraus erklärt sich das plötzliche Abschneiden der Lichtwirkung bei einer gewissen Wellenlänge und Glasdicke. So schneidet z. B. das Leichtflint O. 340 bei 10 bis 15 cm Dicke alle Strahlen ab, deren Wellenlänge unter 0,370  $\mu$  liegt. Bei dem schweren Flint O. 102 ist ein plötzlicher sehr starker Abfall der Intensität des durchgehenden Lichtes in der Nähe der Linie H zu beobachten.

Ferner zeigte sich, dass Flint O. 340 von etwa 15 cm Dicke zwei Absorptionsbänder erzeugte. Die Mitte des einen, sehr matten und verwachsenen Bandes liegt bei 0,437  $\mu$ ; die Mitte des anderen, schärfer begrenzten und recht auffallenden Bandes liegt bei 0,4186  $\mu$  und seine Breite entspricht einem Wellenlängenunterschied von 0,0035  $\mu$ . Das zweite Band trat auch auf, wenn das Licht durch Crown O. 203 von etwa 14 cm Dicke gegangen war, erschien jedoch weniger stark. Das schwere Flint O. 102 zeigte kein Absorptionsband.

Der auf photographischem Wege ausgeführten Bestimmung der Absorption im oberen Teile des Spektrums stellt sich die Schwierig-

I) l, c. 1226, bez. 630.
 Hovestadt, Jenaer Glas.

keit entgegen, dass die Schwärzung der entwickelten photographischen Platte bei gleicher Expositionsdauer nicht proportional der Intensität des Lichtes, sondern langsamer und überdies, je nach der Herstellung der Platte, in verschiedener Weise zunimmt. Diese Schwierigkeit hat Wilsing zu umgehen gesucht, indem er nur wenig von einander verschiedene Intensitäten bei gleicher Expositionsdauer verglich, sodass die Messungen sich nur darauf stützten, dass gleiche Intensitäten in gleicher Zeit gleiche Schwärzung hervorbringen. Durch Anwendung von Nicolprismen ist nach dem Prinzip des Zöllnerschen Photometers die Reduktion zweier beliebig verschiedenen Intensitäten auf die gleiche Intensität messbar ausgeführt worden. Zur Ausführung der Beobachtungen dienten Bromsilbergelatineplatten. Es ergab sich, dass ein Intensitätsunterschied von  $5\,^0/_0$  noch zu erkennen war. Die für  $K_a$  gefundenen Werte $^1$ ) sind:

λ ==	0,434	[0,419]	0,400	0,395	0,390	0,375 μ
Flint O. 340 ,, O. 102 Crown O. 203	0,502	[0,411] — [0,611]	0,463	0,167	0,456 0,025 0,583	0,388

Auf einem anderen Wege hat Vogel versucht, die Absorption der fünf Gläser zu bestimmen<sup>2</sup>). Es wurde Chlorsilberpapier gleich lange unmittelbar vor und hinter der Glasplatte dem Sonnenlichte ausgesetzt und dann mit Hilfe einer Skala, die durch successive Belichtung hergestellt war, der Grad der Schwärzung bestimmt. Da das Papier nicht fixiert und vergoldet werden durfte, so geschah die Vergleichung bei gelbem Lichte. Gleichen Produkten aus Lichtintensität und Insolationsdauer entsprechen gleiche Schwärzungen. Aus einer sehr grossen Zahl von Beobachtungen, bei denen nicht nur die Wirkung jeder Glasplatte für sich bestimmt, sondern auch die Platten mit einander verglichen wurden, führten zu folgenden Ergebnissen:

			β	$K_{\alpha}$
Flint	O.	340	148 mm	0,526
,,	O.	102	100	0,282
,,	Ο.	93	114,8	0,356
Crown	Ο.	203	141,5	0,589
. ,,,	Ο.	598	102,5	0,604

Die Werte von  $K_a$  beziehen sich auf die Strahlen, die auf Chlorsilber besonders stark wirken, also von G bis ins Ultraviolette

<sup>1)</sup> Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf das Absorptionsband.

<sup>2)</sup> l. c. 1228, bez. 632.

reichen und zwischen h und H ihre stärkste Wirkung ausüben. Zur Berechnung des Einflusses der Reflexion sind hier, ausser den früher angegebenen  $n_h$ , die Werte 1,654 für O. 93 und 1,529 für O. 598 benutzt.

Für das Flint O. 340 und das Crown O. 203 bildet schliesslich Vogel, mit Rücksicht auf die erwähnte Verwendung der beiden Gläser, Mittelwerte, die den Unterschied in der Absorptionswirkung: einmal bei Beobachtungen mit dem Auge und dann bei photographischen Aufnahmen zur Anschauung bringen.

Für die weniger brechbaren Strahlen, die für direkte Beobachtung in Betracht kommen, wird das Mittel aus den Bestimmungen von Müller und Vogel gebildet. Es ergiebt sich:

Flint O. 340 Crown O. 203 
$$K_{\alpha} = 0.84$$
 0.85

Für die photographisch wirksamen Strahlen wird die Anwendung der allgemein gebräuchlichen Bromsilbergelatine vorausgesetzt, deren Empfindlichkeit bei F beginnt, sich bis weit ins Ultraviolette erstreckt und zwischen  $H_{\gamma}$  und  $H_{\delta}$  ein Maximum hat. Vogel bildet mit den folgenden Werten die darunter stehenden Mittel für  $K_{\alpha}$ :

λ	Flint O. 340	Crown O. 203
$0,455 \mu$	0,83	0,82
0,436	0,69	0,79
0,434	0,57	0,67
0,400	0,61	0,70
h— $H$	0,53	0,59
0,390	0,46	0,58
	Mittel: 0,615	Mittel: 0,692

Berechnung der Absorptionskoefficienten. Mit Rücksicht auf die nächstfolgende Mitteilung sind aus den vorstehenden Beobachtungen von Müller und Wilsing noch die Absorptionskoefficienten der untersuchten Glasarten zu berechnen.

Ist k der Absorptionskoefficient eines Stoffes für einen Strahl von bestimmter Wellenlänge und e die Grundzahl der natürlichen Logarithmen, so ist 1/k der (in Centimetern gemessene) Weg, den der Strahl in dem Stoffe zurücklegen muss, um auf den Bruchteil 1/e seiner Intensität geschwächt zu werden. Setzt man nun in die Gleichung:

 $\mathit{K}_{\!\beta} = \mathit{K}_{\alpha}^{\beta/\alpha}$ 

die Werte:

$$\beta = \frac{1}{k},$$

$$K_{\beta} = \frac{1}{e}$$

ein, so folgt:

$$k = -\frac{1}{a} \cdot \log$$
 nat.  $K_a$ .

Hiernach sind die in den folgenden beiden Tabellen angegebenen Absorptionskoefficienten k aus den früher mitgeteilten  $K_{\alpha}$  berechnet. Da  $\alpha = 10$  cm gesetzt ist, so sind die Koefficienten auf die Einheit cm<sup>-1</sup> bezogen 1).

	λ =	0,677	0,580	0,535	0,503	0,477	0,455	0,436 μ
crown O	. 102	0,0063 0,0231 0,0059 0,0102 0,0151	0,0130 0,0188 0,0102 0,0137 0,0201	0,0098 0,0213 0,0129 0,0108 0,0233	0,0128 0,0246 0,0138 0,0137 0,0254	0,0128 0,0357 0,0106 0,0151 0,0260	0,0182 0,0411 0,0214 0,0196 0,0261	0,0386 0,0569 0,0337 0,0216 0,0227
		$\lambda =$	0,434	[0,419]	0,400	0,390	0,375 μ	
	29	O. 340 O. 102 O. 203	0,0689	[0,0890] — [0,0493]	0,0770	0,0785 0,3689 0,0540	0,0947 — 0,0540	

Aus der Zusammenstellung geht hervor, dass das Schwerflint O. 102 mit abnehmender Wellenlänge die übrigen Gläser in der Absorptionswirkung immer weiter hinter sich zurücklässt. Aber auch im unteren Teile des Spektrums wird es selbst von den beiden Crowngläsern nicht übertroffen. Es ist also ohne Einschränkung als ein stark absorbierendes Glas für das ganze untersuchte Spektralgebiet zu bezeichnen.

Die beiden Flinte O. 340 und O. 93 absorbieren im unteren Teile des Spektrums merklich schwächer als die Crowngläser O. 203 und O. 598. Im oberen Teile erweisen sie sich dagegen entschieden überlegen.

Unter sich zeigen die beiden Flintgläser O. 340, O. 93, soweit sie verglichen werden können, kaum einen merklichen Unterschied.

Von den beiden Crowngläsern absorbiert O. 598 stärker als

<sup>1)</sup> Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf das Absorptionsband.

O. 203. Der für O. 598 bei  $\lambda = 0.436~\mu$  angegebene Koefficient ist wahrscheinlich zu klein; nach der früher hervorgehobenen Bestimmung von Vogel wäre er nicht unerheblich zu vergrössern.

Messung der Absorption ultraroter Strahlen. Rubens hat die neun Glasarten, deren Dispersion im Ultraroten er bestimmte, (sowie den Quarz, das Wasser, den Schwefelkohlenstoff, das Xylol und das Benzol) auch auf ihre Durchlässigkeit für ultrarote Strahlen geprüft¹). Bringt man nach einander zwei Platten von dem Dickenunterschiede d in den Strahlenweg, so ist:

$$i=I \cdot e^{-kd}$$

wenn i und I die Intensitäten nach dem Durchgange durch die dickere und durch die dünnere Platte bezeichnen. Das Verhältnis i/I wurde bolometrisch ermittelt, worauf der Absorptionskoefficient k aus der vorstehenden Gleichung berechnet werden konnte. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse; indem man sowohl die Grösse der Absorptionskoefficienten als auch die Entfernung der Ab-

λ =	0,7	0,95	1,1	1,4	1,7	2,0	2,3	2,5	2,7	2,9	3,1 μ
S. 204	0,00	0,01	0,06	0,10	0,16	0,21	0,37	0,85	1,25	1,73	
S. 179 O. 1143	0,02	0,02	0,05	0,10	0,18	0,40	0,71	0,14	0,34	0,75	1,31
0. 1092	0,01	0,04	0,05	0,01	0,01	0,09	0,20	0,34	0,51	0,73	1,24
O. 1151 O. 451	0,02	_	0,01	0,01	0,02	0,06	0,11	0,23	0,29	0,79	1,15
0. 469	0,00		0,02	_	0,01	0,02	0,02	0,03	0,11	0,41	0,69
O. 500 S. 163	0,00	_	0,00		0,00	_	0,00	0,01	0,08	0,30	0,63

sorptionsstellen vom sichtbaren Spektrum berücksichtigt, zieht man daraus leicht folgende Schlüsse: den ersten Rang in Bezug auf Absorption ultraroter Strahlen nehmen das Borat S. 204 und das Phosphat S. 179 ein; ihnen folgen zunächst die unter sich nur wenig verschiedenen Crowngläser O. 1143, O. 1092, O. 1151; das Leichtflint O. 451 bildet den Uebergang zu den Schwerflinten O. 469, O. 500, S. 163, die hinter den Crowngläsern deutlich zurückbleiben.

**26.** Fortsetzung: Vergleichende Beurteilung verschiedener Glasarten. Wenn es sich nur darum handelt, zwei Stoffe in Bezug auf ihre Absorptionsverhältnisse mit einander zu vergleichen, so genügt es, ihre Unterschiede im Dispersionsgange zu beachten. Würde die Dispersion ausschliesslich durch die Absorption bestimmt, so gäben in der Regel schon die im Art. 17 definierten Grössen  $\Delta$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma$  wenigstens über eines der beiden Absorptionsgebiete Aufschluss; denn es

I) Ann. d. Phys. u. Chem. 45. 258. (1892.)

würde dann die Regel gelten: wenn beim Uebergange von einer Glasart zu einer anderen von grösserem  $\Delta$  zugleich  $\gamma$  wächst, oder  $\alpha$  abnimmt, oder beides zugleich stattfindet, also jedenfalls das obere Ende des Spektrums stärker gedehnt ist als das untere, so hat die Wirkung der oberen Absorption zugenommen, und umgekehrt.

Nun ändern sich freilich von einem Stoffe zum anderen im allgemeinen auch sonstige Eigenschaften, darunter namentlich die Dichte, die sicher einen Einfluss auf das Lichtbrechungsvermögen ausübt. Man gelangt aber zu annehmbaren Ergebnissen, wenn man die Voraussetzung zulässt, dass die Gangunterschiede in der Dispersion mindestens ganz vorwiegend durch ungleiche Absorptionsverhältnisse hervorgerufen werden. Nur ist zu beachten, dass die obige Regel auch dann noch eines Zusatzes bedarf. Wenn nämlich  $\Delta$  etwa infolge zunehmender Dichte gewachsen ist, so kann, wie man leicht bemerkt, eine gleichzeitige Zunahme von  $\gamma$  auch bloss einen Rückgang in der unteren Absorption bedeuten, und ebenso kann ein wachsendes  $\alpha$  bloss die abnehmende Wirkung der oberen Absorption anzeigen.

Hiernach erscheint der Versuch nicht unzulässig, unter Berücksichtigung der im vorhergehenden enthaltenen Anhaltspunkte, wenigstens die Hauptgruppen der im Art. 17 aufgeführten 76 Glasarten in Bezug auf ihre Absorptionsverhältnisse mit einander zu vergleichen.

Das Verzeichnis enthält acht schwere Silikatflinte; nach steigendem A geordnet und mit ihren laufenden Nummern bezeichnet, bilden sie die Reihe: 68, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44. In dieser Reihe wächst zugleich y von Glied zu Glied, und es ist nicht zu bezweifeln, dass sich darin der ununterbrochene Fortschritt der oberen Absorption verrät. Beachtenswert ist, dass die mittlere Dispersion stärker wächst, als die gleichzeitig zunehmende Dichte. Von den fünf gewöhnlichen Silikatflinten: 34, 35, 36, 37, 67, gilt noch ganz dasselbe. Dagegen hört schon bei den neun Leichtflinten: 74, 75, 63, 29, 65, 64, 30, 31, 66, die ausschliessliche Vorherrschaft der oberen Absorption auf; wenigstens bildet das Flint 30, bei dem der Wert von y erheblich fällt, eine deutliche Ausnahme. Man darf annehmen, dass es seinen hohen Platz in der Reihe seiner grossen Dichte verdankt. Unter den 17 Crowngläsern: 6, 11, 47, 46, 7, 50, 49, 9, 13, 51, 52, 17, 18, 54, 56, 23, 26, bilden die sechs letzten eine Gruppe, in der wieder schrittweise die obere Absorption gesteigert erscheint; vielleicht ist damit beim Uebergange von 17 zu 18 ein Rückgang der unteren Absorption verbunden. Bei den ersten elf Crowngläsern wächst die Dispersion sehr langsam, und die Grössen

 $\alpha$  und  $\gamma$  nehmen einen unregelmässigen Gang an; man ist also darauf beschränkt, einzelne Glieder der Reihe zu vergleichen, wobei sich herausstellt, dass z. B. der Uebergang von 11 zu 47 und von 50 zu 49 wohl mit einer Steigerung der unteren Absorption verbunden ist. Dass sich die Absorption im Ultraroten nur bei den Crowngläsern verrät, ist jedenfalls nicht überraschend.

Unter den 15 Bariumsilikaten: 12, 16, 53, 73, 71, 55, 72, 20, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 76, sind vier Crowngläser: 12, 16, 71, 20. Bei diesen Gläsern spielt die Dichte eine wesentliche Rolle. Schon die auffallende Erscheinung, dass zwei Crowngläser, 71 und 20, zwischen den Flintgläsern stehen, deutet darauf hin; denn die beiden verdanken ihren Platz sichtlich ihrem hohen specifischen Gewicht. Die Stellung der Baryte zu den Silikaten ergiebt sich durch den Vergleich von 12 mit 18, 53 mit 56, 73 mit 23, 20 mit 26, 59 mit 74. Ein Blick auf die folgende Tabelle, in der s das specifische Gewicht angiebt, lehrt, dass die Baryte in der Absorption ultravioletter Strahlen hinter

	<b>∆</b> ⋅10 <sup>5</sup>	α·108	β·10 <sup>8</sup>	y.108	S
12. O. 227. Bariumsilikatcrown	909 910 1020 1026 1042 1049	640 634 635 629 631 628 632	703 705 706 709 707 708 706	566 572 575 582 578 582 573	2,73 2,55 3,11 2,70 3,01 2,76 3,58
26. O. 214. Silikatglas	1102 1133 1142	626 623 623	709 709 709	584 582 586	2,73 3,19 2,87

den Silikaten von nur wenig grösserer Dispersion erheblich zurückbleiben. Der damit verbundene Ausfall in der Dispersion wird, mindestens vorwiegend, durch grössere Dichte wieder ausgeglichen. Zwar könnte ein Vergleich der Partialdispersionen von 12 und 18 oder von 53 und 56 zu dem Schlusse verleiten, dass die Baryte ultrarote Strahlen stärker absorbieren als die gewöhnlichen Silikate, weil sie am unteren Ende des Spektrums thatsächlich grössere Dispersion zeigen. Indessen tritt ganz dieselbe Erscheinung bei O. 1143 und O. 1151 auf:

	$\delta_1 \cdot 10^5$	$oldsymbol{\delta}_2 \!\cdot\! 10^5$	$\delta_3$ · 10 $^5$
O. 1143. Schweres Bariumsilikatcrown	640	704	584
O. 1151. Silikatcrown mit hoher Dispersion	634	713	597

Nun lässt aber das Baryt weder in den von Rubens bestimmten Absorptionskoefficienten noch durch seinen Dispersionsgang im Ultraroten eine deutliche Ueberlegenheit in der unteren Absorption erkennen. Demnach sind die hier vorliegenden Vergleiche so zu deuten, dass die Dispersion bei den Baryten durch grössere Dichte vermehrt und zugleich durch einen Rückgang in der oberen Absorption wieder vermindert ist, was dann vorwiegend das obere Ende des Spektrums trifft.

Von den sechs Borosilikaten: 69, 5, 45, 19, 25, 27, sind nur die zwei letzten Flinte. Ein Vergleich von 19 mit 12 oder von 27 mit 61 lehrt bestimmt, dass in dieser Gruppe die untere Absorption stärker wirkt als bei den Baryten. Sehr einfach ist das auch aus einer Zusammenstellung der Partialdispersionen von 25 und 58 zu entnehmen:

				$\delta_1 \cdot$ 10 $^5$	$\delta_2 \cdot$ 10 $^5$	$\delta_3 \cdot$ 10 $^5$	S
25.	Ο.	164.	Borosilikatflint	710	786	644	2,81
58.	Ο.	543.	Baryt-Leichtflint	699	790	650	3,11

Die Borosilikate sind demnach auch den gewöhnlichen Silikaten in der Absorption ultraroter Strahlen überlegen; es ist somit zu erwarten, dass sie in der oberen Absorption zurückbleiben, was in der That ein Vergleich von 45 mit 6 oder von 25 mit 74 bestätigt.

Die sieben Borate: 10, 21, 22, 24, 28, 32, 33 sind Flintgläser bis auf das erste. Die Absorptionsstärke im Ultraroten geht hier noch über die der Borosilikate hinaus, wie der Vergleich von 10 mit 45, von 21 mit 19, von 24 mit 25 lehrt:

			1.105	α·10 <sup>8</sup>	β·10 <sup>3</sup>	γ·10 <sup>8</sup>	S
10. S. 52. Leichtes Boratcrown 45. O. 599. Borosilikatcrown . 21. S. 35. Boratflint 19. O. 197. Borosilikatglas . 24. S. 8. Boratflint 25. O. 164. Borosilikatflint .	 		813 996 929	667 651 656 645 645 637	700 701 702 704 704 706	555 562 563 572 571 578	2,24 2,48 2,56 2,64 2,82 2,81

Daraus folgt, dass diese Gruppe auch den gewöhnlichen und den Bariumsilikaten überlegen sein muss. Aus den vielen Beispielen, die das bei einem Blick auf die Partialdispersionen bestätigen, seien hier nur zwei Gruppen zusammengestellt:

		$\delta_2$ · 10 $^5$	$\delta_3$ ·10 $^5$	S
22. O. 252. Boratflint	667	722	582	2,57
56. O. 381. Crown mit hoher Dispersion	644	729	596	2,70
53. O. 463. Baryt-Leichtflint	648	720	586	3,11
32. S. 17. Schweres Boratflint	990	1128	937	3,51
66. O. 318. Gewöhnliches Leichtflint .	960	1124	952	3,48
76. O. 748. Barytflint	965	1142	965	3,67

Weitere erhält man durch Vergleich von 10 mit 11, 47, 46, 7, 50 49, von 21 mit 56, 22 mit 23, 24 mit 74, 28 mit 65; ferner von 21 mit 16 und von 24 mit 57, 58, 59, 60, 61 u. s. w. Dabei ist indessen zu bemerken, dass in der Reihe der Borate für sich allem Anschein nach von Glied zu Glied die obere Absorption wächst und die Wirkung der unteren sich an keiner Stelle deutlich verrät.

Die vier Phosphatcrowngläser: 1, 2, 3, 4, bieten wegen ihrer schwachen Dispersion nur wenig Gelegenheit zu einer vergleichenden Beurteilung. Die beiden ersten erreichen die Borate in der Wirkung der unteren Absorption nicht:

					1.105	α·10 <sup>3</sup>	β·103	γ·10 <sup>3</sup>	S
ΙΟ.	S.	52.	Leichtes	$Boratcrown  \  .$	840	667	700	555	2,24
Ι.	Ο.	225.	Leichtes	Phosphatcrown	737	658	698	552	2,58
2.	S.	40.	Mittleres	Phosphatcrown	835	654	702	557	3,07

In derselben Beziehung steht das Phosphat S. 179 zum Borat S. 204, und hier führt auch der Gangunterschied der Dispersion im Ultraroten zu gleichem Ergebnis:

Dispersion von: 2,	ο μ— 1,4 μ	$1,4 \mu - 0,8 \mu$
S. 204. Boraterown	0,0105	0,0094
	I,I2	
S. 179. Mittleres Phosphatcrown	0,0086	0,0079
	1,09	

Die untergeschriebenen Zahlen 1,12 und 1,09 geben das Verhältnis der ersten zur zweiten Dispersion an; sie lehren zugleich, dass der Vorsprung des Borates nicht gross ist, was auch aus den von Rubens bestimmten Absorptionskoefficienten hervorgeht.

Die sehr schweren Bariumphosphate 3 und 4 zeigen wieder die den Baryten eigene geringe Absorption ultravioletter Strahlen und bleiben in der unteren Absorption wohl auch hinter den Borosilikaten zurück:

 $\Delta \cdot 10^5 \ \alpha \cdot 10^3 \ \beta \cdot 10^3 \ \gamma \cdot 10^3$ 19. O. 197. Borosilikatglas . . . . . 929 645 704 572 2,64 3. S. 30. Schweres Bariumphosphatcrown 884 644 703 565 3,35 4. S. 15. Schwerstes Bariumphosphatcrown 922 641 703 565 3,66

Demnach würden die beiden Bariumphosphate für ultraviolette Strahlen durchlässiger sein als alle andern Gläser.

Die noch übrigen fünf Glasarten, nämlich die drei Zinkgläser: 70, 15, 48, das Kalksilikat 8 und das Kaliumsilikat 14 lassen sich bei dem Mangel an Anhaltspunkten kaum beurteilen; immerhin lässt aber die Zusammenstellung von 14 mit 17 vermuten, dass die Wirkung

der unteren Absorption bei dem Kaliglas noch schwächer sei als beim gewöhnlichen Silikaterown.

Bei Vergleichen dieser Art erhält man kein unmittelbar deutliches Ergebnis, wenn der Stoff von grösserer Dispersion zugleich kleinere Werte von  $\alpha$  und  $\gamma$  aufweist, und der Dichteunterschied zur Erklärung nicht genügt. Ein solches Beispiel bieten die beiden Silikatgläser 49 und 9:

 $\Delta \cdot 10^5$   $\alpha \cdot 10^3$   $\beta \cdot 10^3$   $\gamma \cdot 10^3$  s49. O. 567. Silikaterown 859 645 704 569 2,51
9. O. 138. Silikaterown 872 642 704 567 2,53

Die Annahme, dass O. 138 sowohl im Ultravioletten als auch im Ultraroten stärkere Absorption besitze, ist mit diesen Zahlen wohl vereinbar, aber aus ihnen nicht zu begründen. Man erhält in diesem Falle wenigstens über die obere Absorption leicht Aufschluss, wenn man die Grössen  $\delta_1 \cdot 10^5$ ,  $\delta_2 \cdot 10^5$ ,  $\delta_3 \cdot 10^5$  durch die zugehörigen Differenzen der Wellenlängen der Linien A', D, F, G' dividiert und die so für beide Gläser erhaltenen Dispersionsstärken von einander subtrahiert. Im vorliegenden Falle ergeben sich hierbei die Differenzen:

A'D DF FG' 34 87 115

Die Divergenz der beiden Dispersionskurven  $n=f(\lambda)$  nimmt also vom roten zum blauen Ende des Spektrums immer mehr zu, woraus folgt, dass O. 138 in der oberen Absorption überlegen ist. Ein Vergleich der unteren Absorptionen durch die Kurven  $n=F(1/\lambda^2)$  ist nicht möglich, weil deren Inflexionspunkte in den mittleren Teil des Spektrums fallen.

27. Einfluss der Temperatur auf die Lichtbrechung des Glases. Der Brechungsindex eines Stoffes für einen Strahl von bestimmter Wellenlänge ändert sich mit der Temperatur des Stoffes. Um die Aenderung zu verfolgen, bezieht man den Brechungsindex auf Luft von konstanter Temperatur oder besser auf den leeren Raum. C. Pulfrich hat diesen Einfluss der Temperatur an 12 Glasarten (sowie am Steinsalz, Sylvin, Quarz und Flussspat) experimentell geprüft und für die beobachteten Werte, die hier, wie bei festen Körpern überhaupt, anscheinend regellos verlaufen, die richtige physikalische Deutung gefunden 1).

An Prismen aus den 12 Gläsern wurden nach der Abbeschen Methode des in sich zurückkehrenden Strahles zunächst bei Zimmer-

<sup>1)</sup> Annal. d. Phys. u. Chem. 45. 609. (1892).

temperatur der Brechungsindex für die Linie D und die Dispersionen für die drei Intervalle CD, DF, FG' gegen Luft von gleicher Temperatur gemessen, wobei sich die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte ergaben. Da die Linie A' wegen ihrer

	$n_D$	1.105	ν	CD-10 <sup>5</sup>	$\delta_2 \cdot 10^5$	$\delta_8$ ·10 $^5$
					$\beta$ ·10 $^3$	γ·10 <sup>3</sup>
1. O. 225. Leichtes Phosphatcrown	1,5160	734	70,3	219	515 701	402 548
2. S. 40. Mittleres Phosphatcrown	1,5619	845	66,5	253	59 <b>2</b> 701	469 555
O. 627. Borosilikaterown	1,5128	806	63,7	241	564 700	449 557
S. 205. Leichtes Boratcrown	1,5075	838	60,6	255	583 696	459 548
O. 1022. Silikaterown	1,5173	860	60,2	254	606 705	475 552
16, O. 211. Schweres Bariumsilikatcrown .	1,5727	988	58,0	295	693 701	560 567
59. O. 527. Baryt-Leichtflint	1,5718	1130	50,6	329	801 709	658 582
O. 658. Leichtes Borosilikatflint	1,5452	1084	50,3	320	764 705	622 574
29. O. 154. Leichtes Silikatflint	1,5710	1324	43,1	382	942	789 596
O. 544. Gewöhnliches Silikatflint	1,6130	1652	37,1	472	1180 714	1004 608
42. O. 165. Schweres Silikatflint	1,7545	2738	27,6	768	1970	1720 628
44. S. 57. Schwerstes Silikatflint	1,9625	4877	19,7	1336	3541 7 <b>2</b> 6	3 <b>2</b> 35 663

geringen Lichtstärke nicht berücksichtigt wurde, so fehlt die Dispersion  $A'D=\delta_1$  und das zugehörige a, und es ist dafür die Dispersion CD eingetragen; im übrigen sind die Zahlen genau ebenso zu verstehen, wie bei dem Verzeichnis im Art. 17. Den dort bereits auftretenden Gläsern ist hier auch ihre laufende Nummer vorgesetzt. Man bemerkt leicht, dass das Silikatcrown O. 1022 sich durch den kleinen Wert  $\gamma=0.552$  von allen Silikaten des allgemeinen Verzeichnisses wesentlich unterscheidet, da bei diesen  $\gamma$  nicht unter 0.564 sinkt.

Eine zweite Messung, bei der sich das zu untersuchende Prisma in dem Hohlraume eines durch Wasserdampf erhitzten Gehäuses befand, ergab dann die Beträge, um die sich die den Linien C, D, F, G' zugehörigen Brechungsindices infolge der Temperaturerhöhung des Glases und der umgebenden Luft geändert hatten. Den Einblick in das Gehäuse ermöglichte eine ebene Glasplatte, die senkrecht in

den Weg der Lichtstrahlen gesetzt war und daher keinen Einfluss auf diesen hatte. Dividiert man die so gefundenen Aenderungen durch die zugehörigen Temperaturdifferenzen, so erhält man die durchschnittliche Aenderung der relativen (auf Luft von gleicher Temperatur bezogenen) Brechungsindices für die Linien C, D, F, G' bei einer Temperaturerhöhung um  $1^{\circ}$  C. Die so erhaltenen Werte werden auf den leeren Raum umgerechnet, indem man den absoluten Brechungsindex trockener Luft bei  $0^{\circ}$  und  $76^{\circ}$  mm Druck für alle Farben gleich 1,000294 setzt und annimmt, dass die Luft dem Satze vom konstanten Brechungsvermögen (n-1/d=const) folge 1).

Die Ergebnisse, zu denen Pulfrich gelangte, sind in der folgenden Tabelle enthalten. Die erste Spalte giebt die beiden Beobachtungstemperaturen an, unter die jedesmal die halbe Summe der beiden Gradzahlen als Mitteltemperatur gesetzt ist. Dann folgen unter den Ueberschriften C, D, F, G' die Aenderungen der absoluten Brechungsindices, berechnet für  $\mathbf{1}^0$  C., also gültig für die Mitteltemperaturen; sie sind in Einheiten der 5. Decimale angegeben und bedeuten eine Zu- oder Abnahme der Indices, je nachdem sie positiv

	Temperatur	C	D	F	G'
O. 225. Phosph. Cr	16,6°—99,7° 58,1°	— 0,202 — 0,093	0,190 0,080	— 0,168 — 0,057	0,142 0,031
S. 40. Phosph. Cr	21,0—99,6 60,3	-0,314 $-0,204$	0,305 0,194	0,246 0,134	- 0,237 - 0,124
O. 627. Bor. Sil. Cr	5,8—99,9 52,8	0,119	0,137 0,251	0,178 0,293	0,213
S. 205. Bor, Cr	20,5—99,5 60,0	0,066 0,040	0,074 0,033	- 0,033 0,075	0,003 0,106
O. 1022. Sil. Cr	19,0—99,7 59,3	0,129 0,020	- 0,105 0,004	— 0,060 0,050	- 0,010 0,101
O. 211. Bar. Sil. Cr , .	16,6—99,1 57,8	0,021	0,040	0,103	0,142
O. 527. Bar. Fl	17,5—99,2 58,3	0,008 0,103	0,014	0,080 0,192	0,137 0,250
O. 658. Bor. Sil, Fl	19,3—99,2 59,2	0,267 0,376	0,299 0,408	0,356 0,466	0,410
O. 154. Sil. Fl	17,9—99,2 58,5	0,225 0,336	0,261	0,334 0,446	0,407 0,520
O. 544. Sil. Fl	11,1—99,1 55,1	0,244 0,360	0,281	0,389 0,506	0,503
O. 165. Sil. Fl	13,8 -99,6 56,7	0,700	0,775 0,906	1,051	1,311
S. 57. Sil. Fl	18,5—99,2 58,8	1,204 1,336	1,449 1,588	2,090 2,231	2,810 2,954

I) Die Theorie des ganzen Versuches hat Pulfrich auch in Winkelmanns Handb.
 d. Phys. II. 1. 308 wiedergegeben.

oder negativ sind. Da die entsprechenden Aenderungen der relativen Brechungsindices praktisch wichtig sind, so sind sie ebenfalls angegeben und unter die der absoluten gesetzt.

Aus den in der vorstehenden Tabelle enthaltenen Worten geht die wichtige Thatsache hervor, dass die Dispersionen *CD*, *DF*, *FG'* mit steigender Temperatur durchweg wachsen, unabhängig davon, ob die Brechungsindices zunehmen oder abnehmen. Die einzige Ausnahme von dieser Regel, die sich in einer Abnahme der Dispersion *CD* bei dem Glase S. 205 zeigt, soll unberücksichtigt bleiben; falls es sich nicht um einen Beobachtungsfehler handelt, liegt hier ein vereinzelter Fall vor, der durch die folgende Betrachtung nicht erledigt wird.

Der Temperaturwechsel ändert zugleich den Dispersionsgang, wie die folgenden Zahlen lehren, die angeben, um wieviel Milliontel ihres ursprünglichen Betrages die absoluten Dispersionen durchschnittlich bei der Temperaturerhöhung um einen Grad zugenommen haben.

	CD	DF	FG'
O. 225 S. 40 O. 627 S. 205 O. 1022 O. 211 O. 527 O. 658 O. 154	55 36 75 -31 94 64 67 100 94 78	43 100 69 70 74 91 82 75 77	65 19 78 65 105 70 87 87 93
O. 165	98	140	151
S. 57	183	181	223

Die ungleichen Werte, die man bei ein und demselben Glase für die drei Spektralabschnitte *CD*, *DF*, *FG'* erhält, lassen die in der Dispersion entstehenden Gangunterschiede unmittelbar erkennen.

Verkleinerung der Brechungsindices durch die mit steigender Temperatur abnehmende Dichte des Glases. Bei dem Versuche, die mitgeteilten Beobachtungen in befriedigender zu Weise erklären, ist zunächst der Umstand in Betracht zu ziehen, dass die thermische Ausdehnung des Glases seine Dichte vermindert und daher seinen Brechungsindex verkleinert. Da indessen zahlreiche Indices, zumal bei den Flintgläsern, mit steigender Temperatur wachsen, so folgt schon hieraus, dass dieser Umstand allein zur Erklärung nicht ausreicht. Dazu kommt aber noch folgende Erwägung.

Der Zusammenhang zwischen Dichte und Brechungsindex ist zwar nicht bekannt, doch hat man ihn wenigstens empirisch darzustellen versucht. Diese Versuche kommen auf die Forderung hinaus, dass die sogenannte Refraktionskonstante eines Stoffes, d. h. einer der drei Ausdrücke:

$$\frac{n-1}{d}, \quad \frac{n^2-1}{d}, \quad \frac{n^2-1}{n^2+1} \cdot \frac{1}{d},$$

worin n den Brechungsindex und d die Dichte bezeichnet, bei den durch Temperaturwechsel hervorgerufenen Dichteänderungen unverändert bleiben soll. Pulfrich hat nun die nach jedem dieser drei Ausdrücke zu erwartende Abnahme der Brechungsindices berechnet. Die dazu erforderlichen thermischen Ausdehnungskoefficienten der Gläser waren teils von ihm selbst, teils von anderen bestimmt. Von den drei Ausdrücken ergiebt der zweite die kleinsten, der dritte die grössten Beträge für den Einfluss der Dichteänderung auf die Brechungsindices. Ausnahmslos aber war der berechnete Einfluss grösser als der beobachtete. Es wird dadurch wahrscheinlich, dass auch bei den Gläsern, deren Brechungsindices mit steigender Temperatur abnehmen, eine Ursache mitwirke, die für sich eine Vergrösserung der Indices hervorrufen würde.

Diese Vermutung gewinnt endlich durch folgende Ueberlegung eine noch bestimmtere Gestalt. Nach dem ersten der oben angegebenen drei Ausdrücke für die Refraktionskonstante würde der Dispersionsgang durch die Dichteänderungen gar nicht berührt werden. Alle drei Ausdrücke haben aber das gemein, dass sie nicht bloss die Brechungsindices, sondern auch die Dispersionen mit steigender Temperatur kleiner werden lassen. Da nun aber thatsächlich die Dispersionen wachsen, so müsste die vermutete sekundäre Vergrösserung der Brechungsindices sich vom unteren Ende des Spektrums nach dem oberen hin steigern.

Zunahme der oberen Absorption mit steigender Temperatur. Die vorstehende Ueberlegung führt mit grosser Wahrscheinlichkeit zu dem Schlusse, dass mit steigender Temperatur bei allen Gläsern die obere Absorption zunehme, in besonders hohem Grade aber bei den Flintgläsern. Dadurch würde die Vergrösserung der Brechungsindices in dem verlangten Sinne hervorgerufen werden. Es erschiene leicht verständlich, dass ihre Aenderungen teils positiv, teils negativ ausfallen, während die Dispersionen stets zunehmen. Den Beobachtungen würde also in befriedigender Weise Rechnung getragen.

In der That hat Pulfrich den Schluss gezogen und durch Beobachtungen bestätigt. Gläser, die bei gewöhnlicher Temperatur schwach gelblich gefärbt sind, erscheinen deutlich stärker gefärbt,

wenn man sie in einer Porzellanschale auf 2000, 3000 und höher bis zur Schmelztemperatur (etwa 400°) erhitzt. Besonders deutlich tritt diese Erscheinung, wie zu erwarten, bei den Silikatflinten auf; bei S. 57 genügt schon die Siedetemperatur des Wassers, um sie hervorzurufen, während das Glas umgekehrt bei starker Abkühlung durch eine Lösung fester Kohlensäure in Aether seine gelbe Färbung merklich verminderte. Wurden Stücke des Glases stärker erhitzt, so nahmen sie "allmählich die Farbe von dunklem Bernstein an, und wenn die Temperatur erreicht war, wo ein Erweichen des Glases eintrat, sah das Glas dunkelrot bis braun aus". Dabei lehrte das Spektroskop, "dass schon bei geringer Dicke der durchstrahlten Schicht die ganze blaue Seite des Spektrums bis auf einen kleinen Teil im Rot absorbiert war. Beim Abkühlen trat wieder die ursprüngliche helle Gelbfärbung ein. Auch konnte der Versuch mit gleichem Erfolge beliebig oft wiederholt werden. Daraus geht also hervor, dass der Vorgang nicht durch chemische Veränderung veranlasst, sondern rein physikalischer Natur ist." Zugleich lieferten diese Versuche "eine Erklärung für das von F. Vogel1) beobachtete Anwachsen der Temperaturvariationen der Brechungsindices von Flintgläsern für höher gelegene Temperaturen" durch die Beobachtung, "dass die Zunahme der Gelbfärbung des erhitzten Glases S. 57 viel schneller bei höheren Temperaturen erfolgt als bei niederen". beschriebenen Versuche bestätigen eine gewöhnliche Erfahrung des Jenaer Glaswerkes. Endlich tritt dieselbe Erscheinung auch bei anderen Stoffen auf.

**28.** Fortsetzung: Ausdehnung der Beobachtungen auf hohe Temperaturen. Auf Anregung Pulfrichs hat später J. O. Reed das Studium der besprochenen Erscheinungen von neuem aufgenommen und bis zu so hohen Temperaturen verfolgt, als es die Versuchsbedingungen zuliessen²). Der Untersuchung wurden sieben Glasarten (und die Mineralien: Kalkspat, Quarz, Flussspat) unterworfen. Sie schliesst sich der Arbeit von Pulfrich eng an, doch wurde statt der Linie G die mit G bezeichnete Quecksilberlinie  $Hg_{\gamma}$  benutzt, die sich in beträchtlich grösserer Intensität gewinnen liess.

Die optische Charakteristik der fraglichen Gläser ist dem entsprechend durch die folgende Tabelle gegeben. Die mit  $\alpha'$  und  $\gamma'$  bezeichneten Werte treten in leicht ersichtlicher Weise an die Stelle

<sup>1)</sup> Annal. d. Phys. u. Chem. 25. 87. (1885).

<sup>2)</sup> Annal. d. Phys. u. Chem. 65. 707. (1898).

	$n_D$	<b>∆</b> ⋅10 <sup>5</sup>	ν	$CD \cdot 10^5$	$\delta_{2}\cdot$ 10 $^{5}$	FG"·10 <sup>5</sup>
				α'·10 <sup>3</sup>	$\beta$ ·10 <sup>3</sup>	γ'·103
44. S. 57. Schwerstes Silikatflint	1,96249	4885	19,7	1339 274	3546 726	3092 633
S. 163. , , ,	1,89035	3994	22,3	1106 277	2 <b>8</b> 88 723	2484 622
42. O. 165. Schweres Silikatflint	1,75453	2743	27,5	768 280	1975 720	1646 600
29. O. 154. Leichtes Silikatflint	1,57090	1326	43,0	382 288	944 712	755 576
59. O. 527. Baryt-Leichtflint	1,57171	1136	50,4	33 <b>2</b> 292	804 709	630 555
16. O. 211. Schweres Barytcrown	1,57270	903	57,6	295 297	698 703	55 <sup>2</sup> 555
O. 1299 (ähnlich 71. O. 1209) .	1,60987	1056	57,4	309 292	747 797	575 544

von  $\alpha$  und  $\gamma$  im Verzeichnisse des Art. 17; auch ist den dort vorkommenden fünf Gläsern hier wieder ihre laufende Nummer vorgegesetzt. Die Werte  $n_D$  sind auf die Temperatur von 20° reduziert.

Zur Beobachtung bei höheren Temperaturen diente eine von Reed ausführlich beschriebene Einrichtung 1). Die Berechnung der Beobachtungen erfolgt wie bei Pulfrich; doch werden hier die grossen Temperaturintervalle durch die vorgenommenen Einzelbestimmungen in Teilintervalle zerlegt, denen dann je eine Mitteltemperatur zugeordnet ist.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Unter  $t_m$  sind die erwähnten Mitteltemperaturen zu verstehen; die unter C, D, F, G'' verzeichneten Zahlen geben die für sie gültigen Aenderungen der absoluten Brechungsindices bei einer Temperaturerhöhung um  $\mathbf{1}^0$  in Einheiten der fünften Decimale an.

	$t_m$	С	D	F	G''
S. 57. Schw. Sil, Flint	62,6 ° 156,2 233,0 281,0	1,218 1,579 1,928 1,591	1,472 1,809 2,251 1,911	2,110 2,536 3,212 2,918	2,800 — — —
S. 163. Schw. Sil. Flint	60,5 125,5 177,5 250,5 330,0	1,119 1,275 1,379 1,577 1,808	1,278 1,442 1,594 1,783 2,027	1,752 1,959 2,098 2,396 2,753	2,161 2,477 2,617 2,992

		1			
	$t_m$	С	D	F	G''
O. 165. Schw. Sil, Flint	57,7° 126,0° 176,5° 231,0° 280,5° 325,0° 379,0°	0,703 0,916 0,960 1,127 1,277 1,382 1,758	0,778 1,051 1,092 1,237 1,396 1,544 1,904	1,058 1,302 1,430 1,632 1,790 1,960 2,263	1,294 1,668 1,714 1,993 2,140 2,405 2,893
O. 154. Leicht, Sil. Flint	58,0 149,6 251,5 351,5 436,5	0,226 0,324 0,509 0,577 —1,861	0,250 0,362 0,568 0,639 —1,720	0,307 0,456 0,666 0,751 —1,504	0,360 0,548 0,768 0,870 —1,329
O. 527. Bar. Leichtflint	56,5 157,1 261,5 357,0	0,014 0,094 0,144 0,217	0,045 0,111 0,167 0,249	0,107 0,179 0,249 0,350	0,150 0,246 0,355 0,461
O. 211. Schw. Bar. Sil. Cr.	61,2 154,0 259,0 358,0	0,024 0,096 0,156 0,221	0,035 0,113 0,174 0,247	0,092 0,152 0,223 0,297	0,099 0,186 0,258 0,340
O. 1299.	55,9 148,0 251,0 356,5	0,394 0,419 0,455 0,509	0,410 0,444 0,489 0,555	0,504 0,543 0,603 0,648	0,528 0,577 0,629 0,682

Zur Beurteilung dieser Ergebnisse dienen endlich noch die in der nächstfolgenden Uebersicht zusammengestellten Angaben. Die hier in der zweiten Spalte aufgeführten Schmelztemperaturen  $t_s$  dürfen nur als Näherungswerte betrachtet werden. Die Zahl 300 bei S. 163 versieht Reed mit einem Fragezeichen. Für O. 211 und O. 1299

	$t_{_S}$	T	$n_D$	$n'_D$	$n_D$ — $n'_D$
S. 57 S. 163 O. 165 O. 154 O. 527 O. 211 O. 1299	250°—300° 250—300 300—330 380—400 410—450 470—490 490—500	299 ° 364 408 452 406 406 404	1,96243 1,89033 1,75448 1,57089 1,57170 1,57270 1,60982	1,96162 1,89016 1,75434 1,56996 1,57170 1,57270 1,60983	81·10 <sup>-5</sup> 17 14 93 0 0 -1

sind die Temperaturen angegeben, bei denen die in den Gläsern etwa vorhandenen Spannungen rasch verschwinden<sup>1</sup>); wenn sie als Erweichungstemperaturen bezeichnet werden, so ist dabei nicht ein Erweichen im gewöhnlichen Sinne des Wortes gemeint, das erst bei

Vgl. Art. 29.
 Hovestadt, Jenaer Glas.

weit höheren Temperaturen eintritt. Unter T findet man die höchsten Versuchstemperaturen aufgeführt. Mit  $n_D$  sind die relativen Brechungsindices der Gläser vor dem Erwärmen, mit  $n_D'$  die nach dem Erwärmen bezeichnet. Die letzte Spalte giebt die Differenz beider Indices an.

Aus den beobachteten Aenderungen der Brechungsindices ergiebt sich ausnahmslos eine Zunahme der drei Dispersionen CD, DF, FG''.

Das Flint S. 57 weist die grösste Steigerung der Brechung und Dispersion auf. In bester Uebereinstimmung damit zeigte das ererwärmte Glas eine so starke Zunahme der oberen Absorption, dass die Linie G" schon zwischen 100° und 120° vollständig verschwand. Für diese Linie findet sich daher in der Tabelle der Versuchsergebnisse nur eine Beobachtung. Das Anwachsen der Brechungsindices erreicht aber etwa zwischen 200° und 250° ein Maximum; es ist bei 281° wesentlich schwächer als bei 233°. Zur Erklärung dieser Erscheinung weist Reed auf die Nähe des Schmelzpunktes des Glases hin.

Bei S. 163 verschwand die Linie G'' oberhalb 300°. Es findet sich kein Maximum in der Zunahme der Brechungsindices. Die höchste Temperatur, der das Glas ausgesetzt wurde, betrug 364; da es hierbei noch keine Spur eintretender Erweichung zeigte, so muss sein Schmelzpunkt erheblich höher liegen.

Das Flint O. 165 nimmt in Bezug auf Zunahme von Brechung und Dispersion die dritte Stelle ein; dasselbe gilt in Bezug auf die Steigerung der Absorption. Da das Glas eine Erwärmung auf 4080 ohne Formveränderung ertrug, so muss auch sein Schmelzpunkt weit höher liegen als in der oben wiedergegebenen Tabelle angegeben ist.

Bei dem Leichtflint O. 154 erreicht der Anstieg der Brechungsindices zwischen den mittleren Temperaturen 250° und 355° ein Maximum. In dem letzten Beobachtungsintervall tritt eine Abnahme der Indices ein, die weit grösser ist als die vorhergehende Zunahme. Man könnte die bei S. 57 hervorgehobene Erscheinung eines Maximums im Anstieg der Brechungsindices für den Anfang des hier bis zur vollständigen Umkehrung fortgeschrittenen Rückganges halten. Bei einer zwischen 350° und 400° liegenden Temperatur muss die thermische Variation des Brechungsindex gleich null sein. Die Dispersion zeigt keinen Rückgang im Wachstum; ihr Anstieg nimmt vielmehr, wie aus folgender Uebersicht hervorgeht:

CD	DF	FG''
24	57	53
38	94	92
59	98	102
62	I I 2	119
141	216	175

fortgesetzt zu und erreicht bei der letzten Mitteltemperatur einen grossen Betrag. Man muss annehmen, dass das Glas schliesslich von seinem wirklichen Erweichungspunkte nicht mehr weit entfernt war; es würde dann eine Bestätigung des bei S. 57 angegebenen Erklärungsversuches vorliegen.

Die drei noch übrigen Gläser: O. 527, O. 211, O. 1299, zeigen einen nur langsamen und der Temperatursteigerung annähernd proportionalen Anstieg der Brechungsindices. Auch die Zunahme der Dispersion ist, in guter Uebereinstimmung mit der schwachen Absorption dieser Gläser, nur gering. Die Spektrallinien blieben auch bei höheren Temperaturen hell und scharf. Die Beobachtungstemperaturen blieben weit von den Schmelzpunkten entfernt.

Die Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Pulfrich, der die fünf Gläser: S. 57, S. 165, O. 154, O. 527, O. 211 vorher untersucht hat, ist, wie aus den früher mitgeteilten Ergebnissen hervorgeht, sehr befriedigend.

Aus den oben angegebenen Differenzen  $n_D-m_D$  ist ersichtlich, dass die Gläser, die nicht bis in die Nähe des Erweichungspunktes erhitzt wurden, keine nachweisbare Aenderung des Brechungsindex erfuhren. Bei den höher erhitzten Gläsern erfolgte eine Verkleinerung des ursprünglichen Brechungsvermögens, die bei S. 57 und O. 154 am deutlichsten hervortritt. Die Erklärung ergiebt sich durch den Hinweis, dass optische Gläser, wenn sie durch Feinkühlung von Spannungen befreit werden, zugleich ihren Brechungsindex etwas erhöhen. Werden solche Gläser aber von neuem bis zum Erweichungspunkte erhitzt und danach ohne besondere Vorsicht abgekühlt, so verkleinert sich der Index wieder und nähert sich dem des hafengekühlten Glases.

29. Optische Eigenschaften schnell gekühlter Gläser. Wenn ein Glaskörper durch rasche Abkühlung aus dem weichen in den festen Zustand übergeführt wird, so erstarren die äusseren Schichten, während die inneren noch weich sind. Bei der weiter fortschreitenden Abkühlung muss dann in den äusseren Schichten Verdichtung und Druckspannung hervorgerufen werden, in den inneren dagegen Deh-

nung und Zugspannung. Der Glaskörper ist infolgedessen optisch weder homogen noch isotrop, bewirkt also zugleich Doppelbrechung des Lichtes und Krümmung der Strahlen. Die dioptrische Wirkung ist an Glascylindern mit starker Spannung studiert worden, die dadurch erhalten werden können, dass man den Glasfluss unmittelbar in eiserne Röhren giesst; die Doppelbrechung an Glasplatten, die dadurch hergestellt wurden, dass man ein rohes Bruchstück reinen Glases in einer Chamotteform nach dem gewöhnlichen Verfahren durch allmähliches Anwärmen sich erweichen und in die Form fliessen, danach aber einigermassen rasch erkalten liess.

Cylindrische Glasplatten, die wie Zerstreuungslinsen wirken. Schnell gekühlte Glascylinder hat Schott (1886) auf Anregung von S. Exner hergestellt, der, wie andere vor ihm, durch das Studium des tierischen Auges zur Untersuchung der dioptrischen Wirkung cylindrisch geschichteter durchsichtiger Medien geführt wurde 1). Nach der Herstellungsweise solcher Glascylinder darf man von vornherein erwarten, dass ihre geometrische Achse annähernd auch ihre optische Symmetrieachse sein wird, dass sie Doppelbrechung nach Art der einachsigen Krystalle bewirken, aber zugleich eine Zunahme der Brechungsindices von der Achse nach aussen hin zeigen werden. An einen solchen Cylinder sei eine ebene, zur Achse senkrechte Fläche angeschliffen, und auf diese falle ein Lichtstrahl, von dem vorausgesetzt werden mag, dass er in einem Achsenschnitt des Cylinders liege. Der einfallende Strahl gewöhnlichen Lichts wird in zwei Strahlen zerlegt, von denen der eine in dem Achsenschnitt, der andere senkrecht dazu polarisiert ist, entsprechend dem ordentlichen und dem ausserordentlichen Strahle in einem einachsigen Krystall. Diese Doppelbrechung wird sich nur wenig bemerklich machen, wenn der einfallende Strahl wenig von der Achsenrichtung abweicht und der Cylinder so kurz ist, dass er bloss eine cylindrische Platte darstellt. In jedem Falle aber wird wenigstens der im Achsenschnitt polarisierte Strahl den Gesetzen folgen, die für gewöhnliches Licht in einem einfach brechenden Medium von cylindrischer Schichtung gelten.

Man bemerkt nun leicht, dass nach dem Huygensschen Prinzip ein die ganze Endfläche des Cylinders parallel zur Achse treffendes Strahlenbündel bei seinem Eintritt in das Glas durch Krümmung der Strahlen divergent oder konvergent werden muss, je nachdem die Geschwindigkeit des Lichtes in den äusseren Schichten kleiner oder

<sup>1)</sup> Ueber Cylinder, welche optische Bilder entwerfen. Pflügers Archiv f. d. ges. Phys. 38, 274. (1886). Nachtrag dazu l. c. 39, 244. (1886).

grösser ist als in den inneren, d. h. je nachdem der Brechungsindex von der Achse nach der Mantelfläche hin zu- oder abnimmt. Für jeden unter beliebigem Winkel auffallenden Strahl wird die Krümmung in irgend einem Punkte durch die Gleichung:

$$\frac{1}{\rho} = -\frac{n'}{n}\cos\varphi \quad . \quad . \quad (1.)$$

bestimmt, worin:

$$n' = \frac{dn}{dx}$$

ist,  $\varrho$  den Krümmungsradius, n den Brechungsindex in dem fraglichen Punkte, x dessen (absolut genommene) Entfernung von der Achse,  $\varphi$  den Winkel bezeichnet, den die Tangente des Strahles mit der Achsenrichtung bildet. Wenn der Brechungsindex nach aussen hin zunimmt, so ist die konvexe Seite des gekrümmten Strahles der Cylinderachse zugewandt und  $\varrho < 0$ ; umgekehrt im entgegengesetzten Falle. Strahlen, die senkrecht auf die Endfläche des Cylinders treffen, werden, wie die Gleichung (1.) lehrt, an der Eintrittsstelle stärker gekrümmt als schräg einfallende; eine Ausnahme bildet natürlich der mit der Achse zusammenfallende Strahl, der geradlinig bleibt.

Das in (1.) ausgesprochene Gesetz der Strahlenkrümmung ist für ein planparallel geschichtetes Medium bereits von Bravais aus dem Huygensschen Prinzip hergeleitet worden<sup>1</sup>); es gelang, dadurch einen naheliegenden Einwand gegen die von Monge gegebene Theorie der Luftspiegelung zu entkräften. Das wenig bekannt gewordene Gesetz wurde neuerdings von M. de Lépinay und A. Perot<sup>2</sup>), sowie von O. Wiener<sup>3</sup>) bewiesen. Seine Gültigkeit für ein cylindrisch geschichtetes Medium bemerkte K. Exner<sup>4</sup>).

Wenn nun aus einem Glascylinder, dessen Brechungsindex eine Funktion der Entfernung von der Achse ist, senkrecht zur Achse eine planparallele Platte geschnitten wird, so wirkt diese nach Art einer Zerstreuungs- oder Sammellinse, je nachdem der Brechungsindex nach aussen hin zu- oder abnimmt. Wird nämlich die Platte von parallelen Strahlen senkrecht getroffen, so tritt an die Stelle der prismatischen Ablenkung durch gewöhnliche Linsen die Krümmung

<sup>1)</sup> Annal. de chim, et de phys. 46. 492. (1856).

<sup>2)</sup> Annal. de chim. et de Phys. 27. 95. (1892).

<sup>3)</sup> Darstellung gekrümmter Lichtstrahlen u. s. w. Annal. d. Phys. u. Chem. 49. 105. (1893).

<sup>4)</sup> Vgl. den Schluss der angeführten Arbeit von S. Exner und die Abhandlung: Zur Linsenformel; Linsenwirkung nicht homogener Körper, Ann. d. Phys. u. Chem. 28. III. (1886).

der Strahlen innerhalb der Platte. Die Analogie mit der Linsenwirkung ist aber, wie K. Exner gezeigt hat 1), vollständig, wenn der Brechungsindex dem Gesetze:

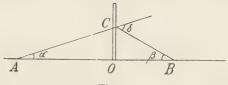
$$n = n_0 + cx^2$$
 . . (2.)

genügt, worin  $n_0$  den Wert von n in der Achse und c eine Konstante bezeichnet. In diesem Falle bildet die cylindrische Platte einen leuchtenden Punkt ihrer verlängerten Achse mit gleichem Grade von Genauigkeit ab, wie eine Linse, und es bleibt auch die in der "klassischen" Linsenformel ausgesprochene Beziehung zwischen Objekt-, Bildund Brennweite unverändert gültig; dabei hängt die Brennweite f von der Plattendicke e und der Konstanten c so ab, dass:

$$f = -\frac{I}{2ce} \cdot \cdot \cdot (3.)$$

ist.

Schnell gekühlte Glascylinder, bei denen immer c>0 ist, liefern nur Zerstreuungsplatten. Für Sammelplatten erläutert Fig. 4 die



Figur 4.

Exnersche Herleitung der Linsenformel. Es sei AB die Achse der Platte O, AC der auffallende, CB der abgelenkte Strahl; die Dicke der Platte bleibe unberücksichtigt. Dann ist:

$$\alpha + \beta = \delta$$
.

Sind  $\alpha$  und  $\beta$  kleine Winkel und setzt man AO = a, OB = b, so darf:

$$a = \frac{x}{a}, \beta = \frac{x}{b}$$

genommen werden. Nach (1.) ist dann:

$$\delta = -e n'$$
,

also:

$$\frac{x}{a} + \frac{x}{b} = -en',$$

Gilt nun das Gesetz (2.), so wird n' = 2 cx und somit:

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = -2 ce.$$

Rechnet man auf der Achse die Entfernungen von O in der Strahl-

<sup>1)</sup> An den beiden angeführten Stellen.

richtung positiv, nach der anderen Seite negativ und macht man noch die Substitution (3.), so erhält man:

$$\frac{1}{b} - \frac{1}{a} = \frac{1}{f}.$$

Doppelbrechung schnell gekühlter Glasplatten. Die Glascylinder, deren dioptrische Wirkung beschrieben wurde, zeigen zwischen gekreuzten Nicols auch in parallelem Lichte konzentrische Farbenringe, ähnlich denen einer einachsigen zur Achse senkrechten Krystallplatte in divergentem Lichte. Die Erscheinung ist indessen weniger regelmässig und ihre Beobachtung wird überdies durch die in den Cylindern immer vorhandenen Schlieren gestört. Aus diesem Grunde hat Czapski zur näheren Untersuchung der Doppelbrechung schnell gekühlte Glasplatten gewählt, die in der oben angegebenen Weise hergestellt waren¹). Er gelangte mit sehr einfachen Hilfsmitteln: Collimator und Fernrohr und zwei Nicols, die als Polarisator und Analysator dienten, zu wesentlich gleichen Ergebnissen wie Kerr²) bei einer ähnlichen, aber mit ungewöhnlichen Mitteln ausgeführten Untersuchung.

Collimator und Fernrohr, von je 36 mm Oeffnung und 380 mm Objektivbrennweite, wurden einander horizontal gegenübergestellt; dazwischen lag horizontal die zu untersuchende Glasplatte. An zwei vertikale Schmalseiten der Platte waren, einander gegenüber, planparallele Flächen anpoliert, die senkrecht in die gemeinsame Achse von Fernrohr und Collimator gestellt wurden. In der Brennebene des Collimators befindet sich ein horizontaler Spalt, vor den der Polarisator mit schräg gegen die Horizontale geneigter Polarisationsebene gebracht wird. Man beleuchtet nun durch eine Lampe und richtet das zunächst auf unendlich eingestellte Fernrohr so, dass das Spaltbild im Sehfelde erscheint. Wird dann das Okular des Fernrohrs durch den zum Polarisator gekreuzten Analysator ersetzt und der Auszug so weit vermindert, dass das Auge in den Brennpunkt des Objektivs kommt, so erblickt man eine Reihe von ziemlich geraden und einigermassen horizontalen Interferenzstreifen. Bei Anwendung von weissem Licht sind die Streifen intensiv gefärbt; in der oberen und in der unteren Hälfte der Reihe tritt je ein nicht farbiger, sondern dunkler Streifen auf, und die Farbenfolge der übrigen ist zu diesem symmetrisch. Wendet man monochromatisches (Natrium-) Licht an, so erscheint nur eine Reihe von abwechselnd hellen und

I) Annal. d. Phys. u. Chem. 42. 319. (1891).

<sup>2)</sup> Phil. Mag. 26. 321. (1888).

dunklen Streifen; in jedem Falle nehmen die Streifen nach der Mitte an Breite zu.

Die Erscheinung lehrt, dass eine schnell gekühlte Glasplatte aus optisch ungleichartigen Schichten besteht, die annähernd ihrer Oberfläche parallel sind. In jeder Schicht wird das eintretende Licht parallel und senkrecht zur Platte polarisiert. Sind  $n_p$  und  $n_s$  die Brechungsindices der beiden polarisierten Strahlen, so ist in der Mittelschicht der Platte  $n_p < n_s$ ; geht man von der Mitte zu den äusseren Schichten über, so wächst  $n_p$  stärker als  $n_s$ . In der Schicht, die bei Anwendung von weissem Lichte den dunklen Streifen hervorbringt, ist  $n_p = n_s$ , weshalb sie als die neutrale Zone bezeichnet werden kann; darüber hinaus wird  $n_p > n_s$ . Treten bei Anwendung von monochromatischem Licht in jeder Hälfte der Platte q dunkle Streifen auf, so ist:

$$(n - n_0)_{\underline{s}} - (n - n_0)_{\underline{s}} = q \cdot \frac{\lambda_0}{D}, \quad (4.),$$

worin n und  $n_0$  sich auf die äusserste und die Mittelschicht beziehen, die Marken p und s für parallel und senkrecht zur Platte polarisiertes Licht gelten,  $\lambda_0$  die Wellenlänge des angewandten Lichtes in Luft, endlich D den senkrechten Abstand der beiden an die Platte polierten Flächen bezeichnet.

Die neutrale Zone verhält sich wie ein einfach brechendes Mittel zwischen gekreuzten Nicols, woraus sich der ihr entsprechende dunkle Streifen ohne weiteres erklärt. Der nach aussen zunächst folgende dunkle Streifen kommt dadurch zustande, dass:

$$\frac{D}{\lambda_{p}} - \frac{D}{\lambda_{s}} = 1, \quad . \quad . \quad (5.)$$

der nach innen zunächst folgende dadurch, dass:

$$\frac{D}{\lambda_{p}} - \frac{D}{\lambda_{s}} = -1 \quad . \quad . \quad (6.)$$

ist, worin  $\lambda_p$  und  $\lambda_s$  die jedesmaligen Wellenlängen des parallel und senkrecht zur Platte polarisierten Lichtes in den der neutralen Zone benachbarten beiden Schichten bezeichnen. Denn wenn zwischen den beiden senkrecht zu einander polarisierten Strahlen auf der Strecke D, die sie in der Glasplatte zurücklegen, infolge ihrer ungleichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit eine Phasendifferenz von einer ganzen Schwingung entstanden ist, so verhalten sie sich wieder wie bei der Phasendifferenz null. Dasselbe tritt ein, wenn auf der Wegstrecke eine Phasendifferenz von 2, 3, . . . Schwingungen entsteht. Für die jederseits von der neutralen Zone folgenden dunklen Streifen gelten

also die Gleichungen (5.) und (6.), wenn man die Zahl 1 durch 2, 3, ... ersetzt. Hat nun monochromatisches Licht in Luft die Wellenlänge  $\lambda_0$ , in einem anderen Medium, dessen Brechungsindex n ist, die Wellenlänge  $\lambda$ , so ist stets  $n\lambda = \lambda_0$ . Setzt man aus dieser Gleichung  $\lambda_p$  und  $\lambda_s$  in (5.) und (6.) und die sich daran anschliessenden Gleichungen ein, so ergiebt sich leicht die Gleichung (4.).

Der beschriebene optische Befund entspricht dem, was man erwarten muss, wenn man überlegt, wie eine solche Glasplatte aus dem weichen in den festen Zustand übergeht. Die mittleren Schichten müssen in Zugspannung, die der Oberfläche nahen Schichten müssen in Druckspannung sein; dazwischen muss also eine spannungsfreie Schicht liegen.

Die beiden Differenzen  $(n-n_0)_p$  und  $(n-n_0)_s$ , die die linke Seite der Gleichung (4.) bilden, lassen sich nun je für sich auch auf dioptrischem Wege bestimmen. Ersetzt man nämlich den Analysator wieder durch das Okular des Fernrohrs, stellt den Polarisator mit seinem Hauptschnitt parallel der Glasplatte, also horizontal, und das Fernrohr auf unendlich, so muss das Okular um eine gewisse Strecke  $e_p$  weiter ausgezogen werden, bis das Spaltbild scharf erscheint; denn die parallel eintretenden Strahlen werden innerhalb der Platte divergent. Für denselben Zweck muss der Auszug um einen anderen Betrag  $e_s$  vergrössert werden, wenn der Hauptschnitt des Polarisators senkrecht zur Platte, also vertikal steht. Sind  $e_p$  und  $e_s$  gemessen, so können die fraglichen beiden Differenzen nach den Formeln:

$$(n - n_0)_p = \frac{r^2}{2fD} \cdot \frac{e_p}{f + e_p}$$

$$(n - n_0)_s = \frac{r^2}{2fD} \cdot \frac{e_s}{f + e_s}$$
(7.)

berechnet werden, worin die Dicke der Glasplatte mit 2 r und die Brennweite des Fernrohrobjektivs mit f bezeichnet ist.

Um nämlich in beiden Fällen die Entfernungen  $F_p$  und  $F_s$  der Divergenzpunkte der aus der Glasplatte ausgetretenen Strahlen zu berechnen, darf man die Gleichung (3.) anwenden, indem man die dort mit e bezeichnete Dicke der Cylinderplatte durch D ersetzt und aus der Gleichung (2.) die Werte:

$$c_p = \frac{(n - n_0)_p}{r^2}, \quad c_s = \frac{(n - n_0)_s}{r^2}$$

substituiert. Denn wenn auch D nicht klein ist, so krümmen sich doch die Lichtstrahlen wegen der geringen Aenderung der Brechungs-

indices von der Mitte der Platte bis zur Oberfläche nur wenig, und aus demselben Grunde ist auch die Zulassung des in der Gleichung (2.) ausgesprochenen Gesetzes unbedenklich. Man erhält so für die absolut genommenen Entfernungen der beiden Divergenzpunkte die Werte:

$$F_{p} = \frac{r^{2}}{2 D \cdot (n - n_{0})_{p}}, \quad F_{s} = \frac{r^{2}}{2 D \cdot (n - n_{0})_{s}} \quad . \quad . \quad (8.)$$

Die beiden F können wegen ihrer beträchtlichen Grösse auch als die Entfernungen der beiden Divergenzpunkte vom Fernrohrobjektiv angesehen werden. Daher ist:

$$\frac{1}{f+e_p} + \frac{1}{F_p} = \frac{1}{f}, \quad \frac{1}{f+e_s} + \frac{1}{F_s} = \frac{1}{f} \cdot \cdot \cdot (9.)$$

Eliminiert man aus den Gleichungen (8.) und (9.) die Grössen  $F_p$  und  $F_s$ , so erhält man die Gleichungen (7.). Die von Czapski gewählte Art der Berechnung, die sich im Auszuge nicht gut wiedergeben lässt, ist hier etwas abgeändert; die numerischen Ergebnisse werden dadurch nur ganz unerheblich beeinflusst.

Die folgende Zusammenstellung enthält drei Beobachtungsreihen und die daraus bezeichneten Werte:  $A_p = (n-n_0)_p$ ,  $A_s = (n-n_0)_s$  und  $A_p - A_s$ . Die Reihe A bezieht sich auf eine runde Scheibe aus Crownglas; die Reihe B auf dieselbe Scheibe nach Abblendung der äusseren Schichten bis zu den beiden neutralen Zonen, so dass hier die Differenzen der Brechungsindices von diesen bis zur Mittelschicht der Platte gelten. Die Reihe C bezieht sich auf eine parallelepipedische Platte aus Flintglas. Die angegebenen Grössen sind die Mittelwerte aus zahlreichen und zu verschiedenen Zeiten angestellten Beobachtungen. Alle Längen sind in Millimetern zu verstehen, für das angewandte Natriumlicht ist die Wellenlänge  $\lambda_0 = 5893$ . 10–7 mm angenommen.

	D	2 r	q	$e_p$	$e_{_{S}}$	<i>∆</i> <sub>p</sub> ·10 <sup>7</sup>	$\Delta_s$ ·107	$(\Delta_{p} - \Delta_{s}) \cdot 10^{7}$	$(\Delta_{\cancel{p}} - \Delta_{\cancel{s}}) \cdot 10^7$
						Aus	den Gle	Aus d. Gl. (4.)	
A B C	110 110 156	26 15 36	8 3 9	18,0 18,0 21,5	9,0 9,0 17,0	914 304 1463	468 156 1170	446 148 293	429 161 339 ¹)

Die nach den beiden von einander unabhängigen Methoden erhaltenen Werte zeigen befriedigende Uebereinstimmung und gewähren einen sehr guten Einblick in die Brechungsverhältnisse schnell ge-

<sup>1)</sup> Diese Zahl ist mit dem angegebenen Werte q=9 berechnet. Anscheinend hat Czapski statt dessen den Wert q=8 benutzt, der zu der Zahl 302 führen würde.

kühlter Gläser. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass bei dem Crownglase  $\Delta_p$  durchweg etwa doppelt so gross ist als  $\Delta_s$ .

Rückgang der Doppelbrechung beim Erhitzen des Glases. Wenn gespanntes Glas andauernd auf hohe Temperatur erhitzt wird, so findet ein allmählicher Ausgleich seiner Spannungen statt. Obschon dieser Ausgleich mit einer dauernden Verschiebung der kleinsten Teilchen verbunden ist, beginnt er bei Temperaturen, bei denen ein eigentliches Erweichen der Glasmasse noch gar nicht eintritt. Beim Studium der Bedingungen spannungsfreier Kühlung von Gläsern für optische Zwecke hat Schott die niedrigsten Temperaturen zu ermitteln gesucht, bei denen der Ausgleich der Spannungen sich durch einen Rückgang in der Doppelbrechung zu erkennen giebt 1).

Er bediente sich dabei stark gespannter Glascylinder von 10 bis 15 mm Durchmesser und 20 bis 40 mm Länge, die an den Enden zur Durchsicht eben geschliffen waren. Die Zahl der farbigen Ringe, die ein solcher Cylinder zwischen zwei Nicols zeigt, ist von dem Grade der im Glase herrschenden Spannung abhängig. Setzt man also den Glascylinder höheren Temperaturgraden aus und beobachtet vorher und nachher die Anzahl der Ringe, so kann man aus einer Verminderung der Zahl auf eine Abnahme der Spannung schliessen. Die Erhitzung wurde im Thermoregulator vorgenommen, der Temperaturen von 350 bis 477 einzuhalten gestattete.

Untersucht wurden fünf Glasarten, nämlich drei optische: das gewöhnliche Crown 682, das gewöhnliche Flint 672, das Borosilikatcrown 792, ferner das Jenaer Normal-Thermometerglas 16<sup>III</sup> und das Borosilikat-Thermometerglas 59<sup>III</sup>. Die Temperaturen, bei denen unzweifelhaft eine Verminderung der Anzahl der Ringe stattgefunden hatte, waren:

Crown 682 . . . . .  $400^{0}$ — $410^{0}$  Flint 672 . . . . . . 350 —360 Borosilikatcrown 792 . . . 400 —410 Thermometerglas  $16^{111}$  . . . 400 —410 Thermometerglas  $59^{111}$  . . . 430 —440.

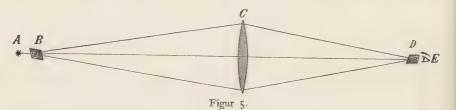
Die Dauer der Erhitzung betrug 20—24 Stunden. Niedrigere Temperaturen als die angegebenen waren, bei gleicher Zeitdauer, ohne Einfluss; höhere brachten die Ringe in grösserer Zahl, also schneller zum Verschwinden. Schott selbst hebt ausdrücklich die Möglichkeit hervor, dass bei länger fortgesetzter Erhitzung auch niedrigere Temperaturgrade eine Wirkung hätten ausüben können.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenkunde 11. 330. (1891.)

Die gefundenen Temperaturen steigen und fallen mit den Schmelztemperaturen der untersuchten Glasarten. Da es Gläser gibt, die noch leichter schmelzbar sind als das Flint 672 und solche, die das Borosilikat 59<sup>III</sup> an Schwerschmelzbarkeit übertreffen, so ist anzunehmen, dass ein Rückgang der Doppelbrechung schon unterhalb 350° und auch erst oberhalb 440° eintreten kann.

Für die optischen Gläser haben diese Beobachtungen insofern Bedeutung, als sie die Temperaturen kennen lehren, in deren Nähe der Wärmeabfall möglichst vorsichtig reguliert werden muss, wenn die Spannungen vollständig beseitigt werden sollen. Welche Bedeutung die Versuchsergebnisse für die Thermometergläser haben, ist später zu erörtern.

**30.** Prüfung von Linsen und Glasplatten im polarisierten Licht. Eine positive Linse kann auf etwa in ihr vorhandene Spannung und deren Charakter leicht in der durch Fig. 5 erläuterten Weise geprüft



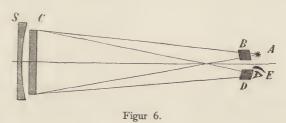
werden<sup>1</sup>). Es ist A eine Lichtquelle (Petroleumlampe), C die zu untersuchende Linse, E das Auge; A und E sind conjugierte Punkte in Bezug auf die Linse. Endlich sind B und D zwei Nicolsche Prismen, zunächst in Parallelstellung. Nachdem man das Ganze so eingerichtet hat, dass dem Auge die Linse ganz hell erscheint, bringt man die Nicols in gekreuzte Stellung. Ist die Linse spannungsfrei, so erscheint das Gesichtsfeld dunkel. Ist sie mit Spannung behaftet, so hellt sie das Gesichtsfeld auf. Treten nur regelmässige, zur Linsenachse symmetrische Spannungen auf, so ist das helle Gesichtsfeld von einem schwarzen Kreuz durchzogen; bei unregelmässigen Spannungen erscheint das Kreuz verzerrt. Um das Spannungskreuz in allen Stellungen zu prüfen, dreht man die Nicols in gleichem Sinne um ihre Achse, da beim Berühren der Linse mit der Hand örtliche Erwärmungen eintreten können.

Die Prüfung von planparallelen Objektivscheiben wird mit der etwas abgeänderten Einrichtung ausgeführt, die in Fig. 6 dargestellt

<sup>1)</sup> Mitteil. aus d. glastechn. Labor., Jena, Dezember 1889.

ist. Hier bezeichnet S einen Hohlspiegel; A und E liegen in der Ebene seines Krümmungsmittelpunktes.

Eine regelmässige Spannung von mässigem Betrage bedeutet dioptrisch eine geringe Abnahme des Brechungsindex vom Rande nach der Achse der Linse oder Scheibe hin.



Sie übt keinen nachteiligen Einfluss aus. Dagegen wirkt unregelmässige Spannung im Sinne eines wechselnden und regellos verteilten Brechungsvermögens.

Mit unsymmetrischen Spannungen behaftete Gläser eignen sich für etwas grössere Objektive nicht mehr. Schwächere Grade dieses Fehlers an Fernrohrlinsen können durch probeweise angebrachte Abweichungen von der sphärischen Gestalt nur notdürftig ausgeglichen werden.

Die Feinkühlung gestattet, Objektivscheiben bis zu einem Durchmesser von 35 cm noch fast ganz frei von Spannung zu erhalten, während im Ofen gekühlte Scheiben in der Regel schon bei einem Durchmesser von 12 cm ein deutliches Spannungskreuz aufweisen.

31. Elliptische Polarisation des an Glasspiegeln reflektierten Lichtes. Nach der Theorie Fresnels ist ein geradlinig polarisierter Lichtstrahl nach seiner Reflexion an der Oberfläche eines durchsichtigen Körpers wieder geradlinig polarisiert, und wenn bei konstantem Azimut des einfallenden Strahles der Einfallswinkel von o<sup>0</sup> bis 900 wächst, so nähert sich die Polarisationsebene zunächst der Einfallsebene, erreicht diese beim Polarisationswinkel und dreht sich dann darüber hinaus noch einmal um das Azimut des einfallenden Zerlegt man nämlich den reflektierten Strahl in zwei Komponenten P und S, die parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisiert sind, und bezeichnet deren Amplituden mit  $R_{\phi}$  und  $R_{s}$ , so lässt die Theorie mit wachsendem Einfallswinkel  $R_s$  stetig abnehmen, beim Polarisationswinkel den Wert null erreichen und darüber hinaus negativ werden. Nimmt man die Amplituden absolut, so erreicht Rs mit dem Werte null ein Minimum und zugleich bleibt von da ab S um eine halbe Schwingung hinter P zurück; im übrigen sieht die Theorie keine Phasendifferenz zwischen P und S voraus.

Man weiss seit den Beobachtungen von Airy und Jamin, dass Fresnels Theorie im allgemeinen nicht genau zutrifft. Die Komponente  $R_s$  erreicht beim Polarisationswinkel ein von null verschiedenes Minimum, und zwischen P und S besteht eine mit dem Einfallswinkel stetig veränderliche Phasendifferenz. Wenn der Einfallswinkel von o° bis 90° zunimmt, so wächst diese Phasendifferenz von null bis zu 1/2 Schwingung, indem sie beim Polarisationswinkel den Betrag von 1/2 Schwingung erreicht. Das reflektierte Licht ist also elliptisch polarisiert, und der Polarisationswinkel hat nicht streng die ihm ursprünglich beigelegte Bedeutung, doch behält er insofern einen ausgezeichneten Charakter, als bei einer Phasendifferenz von 1/2 Schwingung zwischen P und S die Achsen der Polarisationsellipse parallel und senkrecht zur Einfallsebene sind. Er wird daraufhin auch wohl als Haupteinfallswinkel bezeichnet.

Die Körper, an deren Oberfläche das Licht reflektiert wird, nennt Jamin positiv, wenn P, negativ, wenn S den Vorsprung in der Phase hat; die Gläser sind dann im allgemeinen positiv.

Cauchy hat eine Theorie dieser elliptischen Polarisation gegeben, die von der Annahme ausgeht, dass bei der Reflexion (und Brechung) auch longitudinale Schwingungen entstehen, die aber rasch wieder verschwinden. In das Gesetz, nach dem die Phasendifferenz zwischen P und S vom Einfallswinkel abhängt, treten als Konstanten nur der Brechungsindex und der sog. Ellipticitätskoefficient des reflektierenden Körpers ein. Die ganze Erscheinung wird demnach durch die optische Natur der beiden Medien bestimmt, an deren Grenzfläche die Reflexion vor sich geht.

Später ist von verschiedenen Seiten gezeigt worden, dass die fragliche Polarisation theoretisch auch als Wirkung sehr dünner Oberflächenschichten, die auf den spiegelnden Körpern haften, gedeutet werden könne. Insbesondere hat man bei Glasspiegeln eine von der Politur herrührende Schicht dafür in Anspruch genommen. In der That hat sich gezeigt, dass die Erscheinung von der Art, wie die spiegelnde Fläche hergestellt und behandelt wird, abhängig ist. Zugleich werden bei dieser Auffassung gewisse Schwierigkeiten vermieden, die sich der Cauchyschen Theorie entgegenstellen 1).

Ohne auf diese Theorien einzugehen, hat K. E. F. Schmidt experimentell zu entscheiden versucht, ob die Oberflächenschichten die elliptische Polarisation überhaupt erst hervorrufen, oder sie nur

<sup>1)</sup> Vgl. den Abschnitt: "Modifikation der Reflexionserscheinungen durch Oberflächenschichten" von P. Drude in Winkelmanns Handb. d. Phys. II. 1. 761.

beeinflussen 1). Zu den Versuchen dienten, ausser dem Kalkspat, das leichte Silikatflint O. 154 (29), das schwere Silikatflint O. 604, das Silikatcrown O. 20 (11) und das schwere Bariumsilikatcrown O. 1267. Als spiegelnde Flächen dienten die Grenzebenen von Prismen mit einem brechenden Winkel von 30°.

Das Licht eines elektrischen Flammenbogens wurde durch den Condensor und zwei Projektionslinsen auf die Spaltöffnung eines Collimators geworfen, die sich in der Brennebene einer Linse von 25 cm Brennweite befand. Die parallel gewordenen Strahlen gingen durch den Polarisator und trafen dann die Spiegelfläche. Das reflektierte Licht durchsetzte eine senkrecht in den Strahlenweg gestellte Quarzplatte von 0,4887 mm Dicke. Die Platte war parallel zur optischen Achse geschliffen und diese stand senkrecht zur Reflexionsebene. Demnächst ging das Licht durch den Analysator, dann durch einen Prismensatz mit gerader Durchsicht und endlich durch eine Linse von 40 cm Brennweite; durch diese wurde es auf eine photographische Platte geworfen.

Bei der beschriebenen Anordnung bildet die Komponente P des reflektierten Lichtes den ausserordentlichen, die Komponente S den ordentlichen Strahl in der Quarzplatte. Demnach gewinnt S in der Platte einen Vorsprung von:

$$\frac{(n_p - n_s) \cdot d}{\lambda}$$

Schwingungen gegen P, wenn  $n_p$  und  $n_s$  die Brechungsindices der beiden Komponenten sind, d die Dicke der Platte und  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichtes (in Luft) bezeichnet. Hat nun bei der Reflexion P einen Vorsprung von  $\varepsilon$  Schwingungen gegen S gewonnen, so ist demnach im ganzen S gegen P um:

$$\frac{(n_p - n_s) \cdot d}{\lambda} - \varepsilon$$

Schwingungen voraus. Beträgt dieser Vorsprung m/2 Schwingungen, so wird:

$$\lambda = \frac{(n_p - n_s) \cdot d}{\frac{m}{2} + \varepsilon} \cdot \cdot \cdot (1.)$$

Das Licht von der durch diese Gleichung bestimmten Wellenlänge ist nach der Reflexion wieder linear polarisiert, wenn man für m eine ganze Zahl einsetzt. Steht seine Polarisationsebene auf der des

<sup>1)</sup> Ueber die ellipt, Polar. im reflektierenden Lichte. I. Teil: Die Einwirkung fremder Oberflächenschichten. Annal, d. Phys. u. Chem. 51, 417, (1894).

Analysators senkrecht, so wird es durch diesen ausgelöscht, und es erscheint im Spektrum bei der Wellenlänge  $\lambda$  ein dunkler Streifen, den Schmidt mit der in römischen Ziffern geschriebenen Ordnungszahl m bezeichnet. Schaltet man die Spiegelfläche ganz aus, so erscheinen bei gekreuzten Nicols die Streifen von gerader, bei parallelen Nicols die von ungerader Ordnungszahl. Die Reflexion ruft eine Drehung der Polarisationsebene hervor; steht also der Analysator dauernd unter  $45^{\circ}$  gegen die Einfallsebene, so erscheinen die Interferenzstreifen im Spektrum bei einem vom Einfallswinkel abhängigen Azimut des Polarisators.

Betrachtet man die Stelle, die ein Interferenzstreifen von bestimmter Ordnungszahl m im Spektrum bei dem Werte  $\varepsilon=0$  einnimmt, als Ausgangspunkt, so lehrt die Gleichung (1.), dass ein positives  $\varepsilon$  den Streifen nach dem violetten, ein negatives ihn nach dem roten Ende hin verschiebt. Die Verschiebung ist um so grösser, je grösser der absolute Betrag der Phasendifferenz  $\varepsilon$  ist. Um die Streifenverschiebungen auf der photographischen Platte auszumessen, benutzte Schmidt die Cyanlinien als Einstellmarke; seine Messungen beziehen sich auf die Streifen von den Ordnungszahlen XVII, XIX und XXI.

Es wurde nun die Behandlung der Glasspiegel mannigfach abgeändert und die dadurch hervorgerufene Bewegung der Interferenzstreifen auf den photographischen Platten verfolgt. Bei den Flintgläsern O. 154 und O. 604 gelang es in einer Reihe von Fällen, durch Abziehen der Spiegelfläche mit Gelatine 1), dieselben Streifen immer wieder an dieselben Stellen im Spektrum zu bringen. Schmidt nimmt an, dass der Phasenvorsprung  $\varepsilon$  von P gegen S, der dieser festen Stellung der Interferenzstreifen entspricht, nicht mehr durch eine fremde Oberflächenschicht hervorgerufen werde, und stützt die Annahme noch durch einige weitere Ueberlegungen und Kontrollversuche. Wenn das Gelatineverfahren nicht immer zum Ziele führe, so sei der Grund dafür in chemischen Einwirkungen zu suchen, denen z. B. auch die Crowngläser stärker ausgesetzt seien. Er gelangt so zu dem Schlusse, dass die elliptische Polarisation des an polierten Glasflächen reflektierten Lichtes zwar durch die bei der Politur aufgetragenen Fremdstoffe abgeändert werde, aber im übrigen eine dem Glase eigentümliche Erscheinung sei.

Man giesst auf die Glasfläche eine Gelatineschicht, die dann nach dem Trocknen abgezogen wird. Das Verfahren rührt von Wernicke her. Annal. d. Phys. u. Chem. 30, 461. (1887).

Grösse der Phasendifferenz zwischen P und S bei wachsendem Einfallswinkel. Nach diesen Vorversuchen hat Schmidt an 11 Glasarten den Phasenvorsprung von P gegen S im reflektierten Lichte für verschiedene Einfallswinkel nach der beschriebenen Methode gemessen<sup>1</sup>). Die Glasspiegel wurden nach vorheriger Neupolitur durch Gelatineabzug gereinigt. Um aus der jedesmaligen Lage der Interferenzstreifen im Spektrum die zugehörige Phasendifferenz  $\varepsilon$  zu erhalten, wurde die Streifenverschiebung mit Hilfe eines Soleilschen Compensators kalibriert.

Die untersuchten Gläser werden durch die folgenden Angaben gekennzeichnet; unter  $n_F$  ist der Brechungsindex für die Linie F, unter  $\Delta$  wieder die mittlere Dispersion von C bis F, unter  $\varphi_F$  der Polarisationswinkel für Licht von der Wellenlänge der Linie F zu verstehen.

	$n_F$	<b>∆</b> ·10 <sup>5</sup>	$\varphi_F$
11. O. 20. Silikatcrown O. 671. Silikatcrown O. 1243. Weiches Silikatcrown 29. O. 154. Leichtes Silikatcrown O. 1020. Gewöhnliches Leichtflint O. 524. Gewöhnliches Silikatflint O. 604. Schweres Silikatflint O. 1288. Schweres Bariumsilikatcrown O. 1267. Schwerst. Bariumsilikatcrown 59. O. 227. Barytleichtflint S. 169. Phosphatcrown	1,5078	842	56,3°
	1,5224	904	56,6
	1,5278	1012	56,8
	1,5804	1327	57,5
	1,6227	1647	58,35
	1,6330	1710	58,5
	1,6860	2104	59,10
	1,5796	995	57,7
	1,6202	1092	58,3
	1,5798	1133	57,7
	1,5261	747	56,8

Die Messungen wurden für die beiden Streifen XIX und XXI durchgeführt. Da sich XIX in der Nähe der Linie F, XXI in der Nähe von G bewegt, so gelten die gefundenen Phasendifferenzen für grünes und für blaues Licht, wobei die Wellenlänge, nach Massgabe der Gleichung (1.), in jeder Beobachtungsreihe etwas veränderlich ist.

Die bei den vier Silikatflinten am Streifen XXI, also für blaues Licht, erhaltenen Werte sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt.

Die erste Vertikalreihe enthält die Einfallswinkel, die folgenden geben die Abweichungen der Gläser von Fresnels Theorie, nach der für Winkel, die kleiner sind als der Polarisationswinkel,  $\varepsilon=0$  sein sollte, und für grössere die Phasendifferenz  $^1/_2$  Schwingung betragen müsste. Es sind nämlich unterhalb des Polarisationswinkels die beobachteten Werte von  $\varepsilon$ , oberhalb des Polarisationswinkels die

I) Ueber die elliptische Polarisation im reflektierten Lichte. II. Teil: Der Verlauf der Erscheinung bei Glasspiegeln. Ann. d. Phys. u. Chem. 52. 75. (1894). Hovestadt, Jenaer Glas.

Beträge angegeben, um die  $\varepsilon$  hinter 0,5 zurückbleibt, beide multipliziert mit 10<sup>3</sup>. Somit ist z. B. für O. 154 beim Einfallswinkel 50<sup>0</sup> der Vorsprung von P gegen S gleich 0,031 und bei 60<sup>0</sup> gleich 0,5 weniger 0,072 oder 0,428 Schwingungen.

	0.774	O. 1020	O. 524	0. 604
	O. 154	0. 1020	0. 524	0. 004
20 0		0	3	5
30	0	5	3 6	10
35	0	9		15
40	8	_	15	20
45	I 2	20	17	-
47	19			
50	31	45	23	  58
50,3	_	-		58
53		_	56	* street
53,3		45 — — 71	-	98
53,7		71	-	
55	105	_		
55,7	_	124		_
56	_	_	165	
56,7	_	188	_	_
60	72	I 2 I	_	155
61	72 63	I I 2	58	130
62	_	_	43	
63		60		99
64		_	36	_
65	32	45	_	72
68	23		20	49
70	19	27	17	37
72				30
73	_		_	24
75 80	6	_		23
80	6	_	_	_

Schmidt bezeichnet den zu beiden Seiten des Polarisationswinkels liegenden Bezirk, soweit noch messbare Abweichungen von Fresnels Theorie auftreten, als das Ellipticitätsgebiet; je grösser die Ausdehnung dieses Gebietes ist, desto grössere Beträge erreichen darin auch jene Abweichungen. Beide Umstände bestimmen zusammen die grössere oder geringere Ellipticität einer Glasart. Von den vier Flintgläsern zeigt also das Leichtflint O. 154 die geringste, das Schwerflint O. 604 die grösste Ellipticität für blaues Licht; die Bestimmungen für grünes Licht weichen von denen für blaues nur wenig ab. Die drei Silikatcrowngläser bleiben in der Ellipticität hinter den Flintgläsern weit zurück; erst in der Nähe des Polarisationswinkels werden Abweichungen von einigen Tausendsteln Schwingungen beobachtet. Dabei würde nach den hier nicht mitgeteilten Beobachtungen O. 20 für blaues und für grünes Licht vor dem Polarisationswinkel im Jaminschen Sinne negativ, dahinter positiv

sein; O. 671 für blaues Licht fast neutral, für grünes negativ; O. 1243 für grünes Licht vor dem Polarisationswinkel negativ, im übrigen positiv. Die drei untersuchten Barytgläser erweisen sich als positiv; das Barytleichtflint O. 527 bleibt hinter dem leichten Silikatflint O. 154 in der Ellipticität zurück und wird darin auch von dem Barytcrown O. 1267 noch übertroffen, wogegen das Crown O. 1288 wieder sehr geringe Ellipticität zeigt. Auch das Phosphatcrown S. 169 ist nur schwach elliptisch.

## III. Vervollkommnung optischer Systeme durch neue Glasarten.

## Das Mikroskop.

32. Numerische Apertur und Grenze der Leistungsfähigkeit des Mikroskops. Ist 2u der Oeffnungswinkel, den das Objektiv für die vom Objekte aus eintretenden Strahlenkegel zulässt, und n der Brechungsindex des Immersionsmittels, so ist nach der von Abbe eingeführten Bezeichnung:

$$a = n$$
.  $\sin u$  . . . (1.)

die numerische Apertur des Objektivs. Wenn es noch möglich sein soll, die Struktur des Objekts im mikroskopischen Bilde deutlich wiederzugeben, so darf die Strukturfeinheit eine gewisse Grenze nicht überschreiten; diese Grenze, die fast gleichzeitig von Abbe¹) und v. Helmholz²) erkannt worden ist, wird allein durch die numerische Apertur des Objektivs und die Wellenlänge der Strahlen, die das Objekt abbilden, bestimmt. Sie lässt sich für regelmässige Strukturen, insbesondere z. B. für ein feines Gitter, leicht angeben; wenn die Mittellinien der Gitterstäbe den Abstand:

$$d = \frac{\lambda}{2 a} \quad . \quad . \quad (2.)$$

haben, worin  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichtes in Luft bezeichnet, so ist es noch möglich, die Gitterstruktur bei schiefer Beleuchtung mikroskopisch wahrnehmbar zu machen. Sinkt der Abstand unter diesen Betrag, so ist die Auflösung des Gitters durch das Mikroskop nicht mehr möglich.

Da der Oeffnungswinkel 2u nicht auf  $180^{\circ}$  gesteigert werden kann, so bleibt die numerische Apertur unter dem Brechungsindex des Immersionsmittels, die eines Trockensystems also unter 1. Die grösste bis jetzt erreichte Apertur ist 1,60. Setzt man für  $\lambda$  die

<sup>1)</sup> Archiv für mikroskop. Anatomie. 9. (1874).

<sup>2)</sup> Annalen d. Phys. u. Chemie. Jubelband. 557. (1874).

Wellenlänge der hellsten Strahlen, also 0,55 $\mu$ , so ergibt sich, dass ein Trockensystem die Strukturfeinheit  $d=0,275\mu$  nicht erreichen kann, und dass  $d=0,175\mu$  die äusserste Strukturfeinheit (kleinste Objektgrösse) angibt, die der mikroskopischen Wahrnehmung zugänglich gemacht ist.

**33.** Nutzbare Vergrösserung. Die der Apertur a zugeordnete kleinste Objektgrösse d erscheint im mikroskopischen Bilde unter dem Sehwinkel:

$$\varepsilon = \frac{N \cdot d}{l}$$

wenn l die Sehweite des Auges und N die lineare Vergrösserung bezeichnet. Setzt man den Wert von d aus der Gleichung (2.) des Art. 32 ein und lösst nach N auf, so folgt:

$$N = \frac{2 l \varepsilon}{\lambda} a.$$

Für mikroskopische Beobachtung ist der Wert  $\varepsilon=2'$  notwendig, für ganz bequemes Sehen der Wert  $\varepsilon=4'$  ausreichend. Führt man diese beiden Werte ein und setzt l=25 cm,  $\lambda=0.55\,\mu$ , so erhält man für N die zwei Werte:

$$N_1 = 529 a$$
  
 $N_2 = 1058 a$ .

Vergrösserungen, die merklich unter  $N_1$  bleiben, sind zur Erschöpfung der Apertur nicht hinreichend, solche, die  $N_2$  übersteigen, sind leer, weil sie die Struktur des Objektes nicht weiter auflösen. Die nutzbaren Vergrösserungen liegen also etwa zwischen  $N_1$  und  $N_2$ .

**34.** Eigenvergrösserung des Objektivs und Uebervergrösserung durch Tubus und Okular. Sind  $f_1$  und  $f_2$  die obern Brennweiten des Objektivs und des Okulars, ist ferner l die Sehweite und endlich t die optische Länge des Tubus, gemessen vom obern Brennpunkte des Objektivs bis zum untern des Oculars, so kann die Vergrösserung des Mikroskops in folgender Weise als ein Produkt aus zwei Faktoren dargestellt werden:

$$N = \frac{l}{f_1} \cdot \frac{t}{f_2}$$

Der erste Faktor hängt nur von der Stärke des Objektivs ab und wird als dessen Eigenvergrösserung bezeichnet; das für sich als Lupe gebrauchte Objektiv würde die Eigenvergrösserung zeigen. Der zweite Faktor stellt die Uebervergrösserung dar; sie setzt sich aus Tubuslänge und Stärke des Okulars zusammen. Die sog. SucherOkulare, deren Uebervergrösserung 1 ist, und die zur vorläufigen Durchmusterung von Objekten dienen, liefern ein mikroskopisches Bild mit der Eigenvergrösserung des Objektivs; es kann als das Eigenbild des Objektivs bezeichnet werden.

35. Zerstreuungskonstante des Objektivs. Das Eigenbild eines Objektivs gibt immer die Struktur des Objektes bis zu der durch die Apertur bestimmten Grenze wieder. Es ist aber mit Fehlern behaftet, die teils aus technischen Unvollkommenheiten in der Herstellung und Anordnung der Linsen, teils aus der mit der Apertur zunehmenden chromatischen und sphärischen Aberration hervorgehen. Diese Ursachen wirken vereint dahin, dass an die Stelle scharfer Bildpunkte kleine Zerstreuungskreise treten. Ist  $\zeta$  der Sehwinkel, unter dem der Durchmesser des Zerstreuungskreises in der Achse erscheint, und bezeichnet  $t/f_2$  wieder die Uebervergrösserung durch Tubus und Okular, so ist:

$$\zeta = k \frac{t}{f_2}$$

Die Konstante k gibt den Sehwinkel an, unter dem der Zerstreuungskreis im Eigenbilde des Objektivs auftritt. Ihre Grösse wird durch den Grad der angegebenen Mängel des Objektivs bestimmt, ist dagegen von seiner Brennweite unabhängig. Man kann sie die Zerstreuungskonstante des Objektivs nennen.

- 36. Die kritische Uebervergrösserung. Die Zerstreuungskonstante ist massgebend für die Beurteilung der Objektive, doch empfiehlt es sich, sie für diesen Zweck durch eine andere Grösse zu ersetzen, die ihr umgekehrt proportional ist und leicht durch Beobachtung bestimmt werden kann: die kritische Uebervergrösserung. Man versteht darunter die höchste Uebervergrösserung, die das Eigenbild des Objektivs zulässt, ohne das ein merklicher Verlust an Bildschärfe eintritt. Der Sehwinkel  $\zeta$  des Zerstreuungskreises wächst dabei immer bis an die Schwelle des Unterscheidungswinkels des Auges; je kleiner also die Zerstreuungskonstante des Objektivs ist, um so höher wird die zulässige Uebervergrösserung sein, und diese ist somit ein direktes Maass für die Güte der Objektive.
- 37. Aeltere achromatische Objektive. Nach den Beobachtungen von Abbe<sup>1</sup>) erreichen auch die besten Objektive der ältern Art bei

I) On the relat, of Aperture and Power etc. Journ. of the R. Micr. Soc. 1883. Ser. II. Vol. III. 803.

erheblichen Aperturen nur eine kritische Uebervergrösserung vom Betrage 4 bis 6. Die optischen Eigenschaften der in ihnen angewandten Silikatgläser machen es unmöglich, diese Grenze zu überschreiten. Einerseits hat der ungleiche Dispersionsgang im Crown und Flint zur Folge, dass bei der Achromatisierung ein sekundäres Spektrum erhalten wird (Art. 19), und andrerseits gestattet die Abhängigkeit der Dispersion vom Brechungsindex (Art. 21) nicht, die sphärische Aberration für mehr als eine Farbe aufzuheben. Für die Farben von kleinerer Wellenlänge ist das System dann in der Regel sphärisch überkorrigiert (die Vereinigungsweite der Randstrahlen ist grösser als die der Centralstrahlen), für die Farben von grösserer Wellenlänge unterkorrigiert.

Daraus ergiebt sich, wenn man mit C und F die diesen beiden Linien zugeordneten Bildpunkte bezeichnet, folgendes: Ist die Centralzone durch Vereinigung von C und F achromatisiert, so hat in allen andern Zonen F grössere Bildweite als C; es besteht also in diesen eine nach dem Rande hin zunehmende chromatische Ueberkorrektion.

Praktisch kommt allein der Fall in Betracht, dass die sphärische Aberration für die hellste Farbe aufgehoben ist. Im sekundären Spektrum der Centralzone hat diese Farbe annähernd die kleinste Bildweite; von den übrigen Farben deckt je eine untere von grösserer Wellenlänge eine obere von kleinerer Wellenlänge. In diesem Falle lässt sich die Veränderung des sekundären Spektrums in den äussern Zonen leicht übersehen: die obern Farben verschieben sich in positiver, die untern in negativer Richtung. Das nicht kompensierte blaue Ende des Spektrums wird also beim Uebergange von der Mitte zum Rande immer länger. Man kann diesen Fehler dadurch vermindern, dass man die Centralzone chromatisch unterkorrigiert, wobei dann die Vereinigung von C und F in eine mittlere Zone fällt.

**38.** Apochromatische Objektive. Es ist früher (Art. 19) gezeigt worden, dass die neuen optischen Glasarten eine Achromatisierung gestatten, bei der nur noch ein tertiäres Spektrum übrig bleibt. Der Erfolg beruht darauf, dass die bei den Silikatgläsern bestehende Abhängigkeit des Dispersionsganges von der relativen Gesamtdispersion durch Einführung der Phosphate und Borate beseitigt ist.

Es kommt hinzu, dass zugleich die Gesamtdispersion in erheblichem Umfange vom Brechungsindex unabhängig gemacht ist (Art. 21). Dieser Umstand macht es möglich, die sphärische Aberration auf der Achse für zwei Farben aufzuheben. Am vollkommensten gelingt das, wenn man die neuen Glasarten noch mit Flussspat kombiniert.

Objektive, in denen das sekundäre Spektrum beseitigt und die sphärische Aberration für zwei Farben aufgehoben ist, werden nach Abbes Vorschlag apochromatisch genannt. In welchem Masse sie den älteren achromatischen Objektiven überlegen sind, ergiebt sich daraus, dass ihre kritische Uebervergrösserung auch bei den höchsten Aperturen mindestens den Betrag 12—15 erreicht, bei mittleren und schwächeren Aperturen aber noch beträchtlich grösser ist.

Entlastung des Objektivs. Die angegebene qualitative Vervollkommnung vermindert den Anspruch an die Stärke der Objektive. Denn eine vorgeschriebene Gesamtvergrösserung lässt sich mit einem schwächeren Objektiv erreichen, wenn die kritische Uebervergrösserung erhöht wird. Diese Entlastung des Objektivs macht die sonst erforderlichen sehr kleinen Brennweiten überflüssig, da nun auch höhere Aperturen schon durch Objektive von grösserer Brennweite erschöpft werden können.

Die geringe kritische Uebervergrösserung der Achromate erlaubt die vollständige Erschöpfung höherer Aperturen nicht. Ein Apochromat verleiht daher dem Mikroskop dasselbe Auflösungsvermögen wie ein Achromat von höherer Apertur und kleinerer Brennweite.

Erweiterte Gebrauchsfähigkeit des Objektivs. Das Anwendungsgebiet eines Objektivs reicht von seiner Eigenvergrösserung bis zu dem durch die kritische Uebervergrösserung bezeichneten Vielfachen dieses Betrages. Die so bestimmten Grenzen der Gebrauchsfähigkeit eines Apochromats lassen sich mit einem Achromat nicht beide zugleich erreichen, wie leicht ersichtlich wird, wenn man beachtet, dass hier die kritische Uebervergrösserung kleiner ist.

Ausgleich der chromatischen Differenz der Vergrösserung. Auch bei den apochromatischen Objektiven bleibt die Vergrösserung für verschiedene Farben ungleich; die blauen und violetten Strahlen entwerfen ein grösseres Bild als die roten und gelben. Diese Differenz der Bildgrösse würde sich nur durch ganz unvorteilhafte Konstruktionen beseitigen lassen. Während sie aber bei den Achromaten für Mitte und Rand der Objektivöffnung verschieden ist, kann sie bei den Apochromaten für alle Zonen der Oeffnung annähernd gleich gross gemacht und daher durch die Okulare aufgehoben werden. Es genügt zu dem Zwecke, bei den Okularen eine gleiche, aber entgegengesetzte Differenz einzuführen. Da ein und dasselbe Kompensationsokular für verschiedene Objektive angewandt werden soll, so müssen alle Objektive annähernd gleiche chroma-

tische Differenz erhalten; auch die von kleiner Apertur, bei denen sonst diese Differenz leicht ganz vermieden werden könnte.

Ordnung der Strahlenvereinigung. Nach dem Sprachgebrauche der Dioptrik bringt eine einfache Linse nur eine Strahlenvereinigung erster Ordnung hervor, da zwei von einem Achsenpunkte ausgehende Strahlen nicht streng wieder in einem Punkte der Achse zusammentreffen, wenn sie ungleiche Brechbarkeit oder verschiedene Einfallsrichtung haben. Bei den apochromatischen Objektiven erreicht die Strahlenvereinigung durch Achromatisieren die dritte Ordnung, steigt, bei hoher Apertur, durch die sphärische Korrektion auf die neunte und endlich durch den Ausgleich der chromatischen Vergrösserungsdifferenz für die verschiedenen Zonen der Oeffnung auf die elfte Ordnung. Der Durchmesser der freien Oeffnung des Objektivs wird damit auf den 2,8 fachen Betrag der Brennweite gesteigert.

Bedeutung für die Mikrophotographie. Das optisch wirksamste Bild eines Objekts wird durch Strahlen erzeugt, die dem roten Ende des Spektrums nahe liegen, das photographisch wirksamste durch Strahlen in der Nähe des violetten Endes. Eine unvollkommene Achromatisierung, die eine erhebliche Focusdifferenz zwischen den beiden Arten von Strahlen übrig lässt, hat zur Folge, dass die beiden Bilder in verschiedene Ebenen fallen. Dadurch wird die Einstellung auf das photographisch wirksamste Bild unsicher und kann jedenfalls nicht durch blosse Beobachtung mit dem Auge erreicht werden. Wenn andererseits die sphärische Korrektion sich nur auf die hellste Farbe des Spektrums erstreckt, so steht das photographisch wirksamste Bild dem optischen an Bildschärfe nach. Daraus ergiebt sich die grosse Bedeutung der apochromatischen Objektive für die Mikrophotographie und ihre Ueberlegenheit den Achromaten gegenüber. Nur die Apochromate bieten die Gewähr dafür, dass das photographisch kräftigste Bild mit dem optisch besten Bilde in derselben Ebene auftritt und mit ihm gleiche Schärfe hat.

Erst dadurch wird auch der theoretisch zu erwartende Vorsprung der Mikrophotographie vor der Okularbeobachtung verwirklicht. Da nämlich die Wellenlänge der photographisch wirksamsten Strahlen etwa im Verhältnis 3:4 kleiner ist als die der hellsten Strahlen des Spektrums, so muss das Auflösungsvermögen eines Objektivs bei photographischem Gebrauch etwa im Verhältnis 4:3 grösser sein als bei der gewöhnlichen mikroskopischen Verwendung (Art. 32). Die Objektive müssen sich also beim Photographieren so verhalten, als ob ihre Apertur im Verhältnis 4:3 gesteigert wäre.

Die für die Vervollkommnung des Mikroskops massgebenden Gesichtspunkte hat Abbe sämtlich schon im Jahre 1878 ausführlich dargelegt und die erreichbaren Ziele schliesslich in den Worten angedeutet: "Die Theorie kann, durch eine fortschreitende Vertiefung in die dioptrischen Probleme, mit der Zeit auf neue Methoden hinweisen, um die Mängel der Farbenzerstreuung und der sphärischen Aberration in Linsensystemen wirksamer, als es jetzt gelingt, zu beseitigen, die optische Technik kann durch Vervollkommnung und Verfeinerung ihrer Arbeitsmethoden und ihrer Werkzeuge eine weiter gehende Annäherung an die mathematisch genauen Formen, welche die Theorie zu realisieren fordert, möglich machen, und die Hilfsindustrie der praktischen Optik, die Glasschmelzkunst, kann möglicherweise in der Zukunft an Stelle der jetzt verwendbaren Glasarten neue Materialien erzeugen, welche in ihren optischen Eigenschaften erheblich günstigere Bedingungen für die Herstellung vollkommener Linsensysteme darbieten, als unser jetziges Crown- und Flintglas¹)."

Acht Jahre später, im Juli 1886, konnte Abbe berichten, dass diese Ziele in vollem Umfange erreicht seien?). Nach seinen Berechnungen war in der optischen Werkstätte von C. Zeiss, unter Anwendung neuer Gläser aus der Jenaer Schmelzerei, ein System von apochromatischen Objektiven und zugehörigen Kompensationsokularen hergestellt.

**39.** Ueber die Verwendung des Flussspates für apochromatische Objektive, die im vorhergehenden Artikel kurz erwähnt ist, hat Abbe ausführlichere Mitteilungen von allgemeinerem Interesse gemacht<sup>3</sup>). Sie knüpfen an die hier wiedergegebene Zusammenstellung der in Betracht kommenden optischen Eigenschaften des genannten Minerals und der drei Glasarten O. 60, O. 225, O. 252 an; die Be-

	$n_D$	△ · 10 <sup>5</sup>	ν	γ · 103		
Flusspat	1,4338	455	95,4	255 561		
Kalk-Silikat-Cr. O. 60	1,5179	860	60,2	487 566		
Leicht. PhosphCr. O. 225	1,5159	737	70,0	407 552		
Boratflint O. 252	1,5521	1026	53,8	582 567		

I) Die optischen Hilfsmittel der Mikroskopie. Bericht über die wissensch. Appar. auf der Londoner internat. Ausstellung i. J. 1876. I. 420. (Braunschweig 1878).

<sup>2)</sup> Ueber Verbesserungen d. Mikroskops mit Hilfe neuer Arten optischen Glases. Sitzungsber. d. mediz.-naturw. Ges. zu Jena, 1886.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk. 10. 1. (1890).

zeichnungen sind in demselben Sinne zu verstehen, wie in der Tabelle über optische Gläser<sup>1</sup>).

Wie man sieht, ist dem Fluorit in Vergleich zu den Gläsern ein sehr niedriges Brechungsvermögen eigen. Nun erfordert aber die Aufhebung der sphärischen Aberration in einem zusammengesetzten Objektiv, dass zwischen zwei Medien, die sich in Grenzflächen mit gleichem Krümmungsmasse berühren, eine Differenz der Brechungsindices bestehe. Wenn also z. B. in einer verkitteten Doppellinse ein gewöhnliches Crown vom Brechungsindex 1,52 Verwendung finden soll, die Aufhebung der sphärischen Aberration aber eine Differenz der Brechungsindices vom Betrage 0,20 erfordert, so muss ein Flint vom Index 1,72 eingeführt werden, d. h. ein sehr schweres, stark zerstreuendes Glas. Wird dagegen statt des Crownglases Fluorit gewählt, so reicht ein Flint vom Index 1,63 aus, was aus vielen Gründen weit günstiger ist; für die Konstruktion von Mikroskop-Objektiven von grosser Apertur hat der Vorteil eine erhebliche Bedeutung.

Dazu kommt weiter noch, dass der Flussspat Dispersionsverhältnisse aufweist, die der Achromatisierung ausserordentlich günstig sind²). Er übertrifft mit seinem Werte  $\nu=95.4$  das mit dem leichten Phosphatcrown erreichte Maximum  $\nu=70.0$ 0 noch um 25 Einheiten und bleibt trotzdem im Betrage von  $\gamma$  noch merklich über dem Phosphat. Demnach gestattet er die Aufhebung des sekundären Spektrums und verlangt, in Kombination mit ein und demselben Flint, stets geringere Krümmung der Linsenfläche als ein Crownglas.

Zieht man nur die Achromatisierung für sich, ohne gleichzeitige Aufhebung der sphärischen Aberration in Betracht, so würde die Vereinigung des Fluorits mit dem Crown (). 60 eine fast vollkommene Farbenvereinigung ermöglichen, wie sich aus dem grossen Unterschiede in den Werten von  $\nu$  und dem ganz unerheblichen in den Werten von  $\gamma$  ergiebt.

Diese Erwägungen legten den Versuch nahe, durch Einführung des Fluors Glasflüsse von ähnlich vorteilhaften optischen Eigenschaften herzustellen. In der That gelang es Schott bereits zu Anfang seiner auf die Verbesserung der optischen Gläser gerichteten Arbeiten, in kleinem Massstabe fluorhaltige Gläser von kleinem Brechungsindex und sehr verminderter Dispersion darzustellen. Diese Versuche liessen aber zugleich die ungewöhnlichen technischen Schwierigkeiten erkennen, die sich der Gewinnung homogener Schmelzungen entgegen stellen<sup>3</sup>).

<sup>1)</sup> Vgl. Art. 17.

<sup>2)</sup> Vgl. Art. 18.

<sup>3)</sup> Vgl. Art. 6.

Abbe hat daher den Fluorit selbst in Mikroskop-Objektive eingeführt. In der optischen Werkstätte von C. Zeiss wurden zuerst im Jahre 1884 Objektive verschiedener Art nach seinen Rechnungen ausgeführt, in denen eine, zwei oder drei Linsen aus Flussspat, statt aus Crownglas, hergestellt waren. Mit der Einführung der Apochromate ist dann das Mineral, zugleich mit neuen Glasarten, in Jena zu ganz regelmässiger Verwendung gelangt, der sich alsbald auch andere Optiker angeschlossen haben. Für die rechnerische und technische Ausarbeitung ist dadurch eine wesentliche Erleichterung gewonnen. Ohne Verwendung von Fluorit hätten die Linsensysteme noch verwickelter in der Zusammensetzung und schwieriger in der Ausführung werden müssen, als sie jetzt schon sind.

Ueber die Möglichkeit, geeignete Stücke des Minerals zu beschaffen, hat Abbe interessante Mitteilungen gemacht, auf die hier ausdrücklich hingewiesen sei.¹) Der einzige Fundort, der früher Flussspat in grösseren klaren Massen geliefert hat, wurde zwar (im Schwarzhornstock im Berner Oberland) ermittelt, doch erwies er sich als vollkommen erschöpft. Die erforderlichen, allerdings relativ geringen Mengen sind also nur unter mühsamer Auslese zu gewinnen.

**40.** Das System der Apochromate und Kompensationsokulare von C. Zeiss<sup>2</sup>) besitzt die im Art. 38 angegebenen Eigenschaften und bietet die mit diesen verknüpften Vorteile.

Die Objektive sind durch die in der folgenden Tabelle enthaltenen Angaben gekennzeichnet. Sie werden entweder für den kurzen (kontinentalen) Tubus von 180 mm oder für den langen (englischen) von 270 mm optischer Länge konstruiert, ausgenommen

	Apertur	Brennweite	Eigenver- vergrösse- rung		
Trocken-	0,30	24,0 mm 16,0	10,5		
Systeme	0,60	12,0 8,0	2 I 3 I		
	0,95	6,0 4,0	42 63		
Wasserimmersion	1,25	2,5	100		
Homogene	1,30	3,0 2,0	83 125		
Immersion	1,40	3,0 2,0	83 125		

I) l. c. 5—6.

Neue Mikroskop-Objektive und Okulare aus Special-Gläsern d. glastechn. Labor. (Schott u. Gen.) hergestellt von Carl Zeiss, optische Werkstätte, Jena 1887.

die Brennweiten: 24,12, 6 mm, die sich für den kurzen Tubus nicht eignen. Die Objektive für homogene Immersion sind auch in der Brennweite von 2 mm ausgeführt, "um geäusserten Wünschen nach möglichst hoher Objektiv-Vergrösserung entgegen zu kommen", obschon die Aperturen auch durch 3 mm Brennweite schon erschöpft werden können. Die technische Ausführung aller Objektive stützt sich, unter Ausschluss jeder empirischen Nachhilfe, nur auf die Vorausberechnung der Konstruktionen.

Die Kompensationsokulare bringen mit dem zugehörigen Tubus die durch ihre Nummer angegebene Uebervergrösserung hervor. Die Okulare 1 und 2 sind für die Durchmusterung des Objekts, die übrigen für die eigentliche Beobachtung bestimmt. Das Okular 1 würde für den langen Tubus unförmliche Dimensionen annehmen, das Okular 27 für den kurzen Tubus durch zu kleine Brennweite unbequem sein. Hiernach ist die folgende Zusammenstellung leicht verständlich.

		Sucher-		Arbeitsokulare			
Uebervergrössserung Brennweite in mm für kurzen Tubus Brennweite in mm für langen Tubus	180	90 135	4 45 67	8 22,5 34	12 15 22,5	18 10 15	27 

Die Arbeitsokulare stellen wesentlich neue optische Konstruktionen dar; bei dem Huygensschen und anderen herkömmlichen Okularen von der hier geforderten grösseren Stärke würde die Augenlinse einen zu kleinen Durchmesser und der Augenpunkt eine zu tiefe Lage erhalten.

Die Prüfung an Probeobjekten haben L. Dippel¹) und A. Schulze²) vorgenommen. Dippel beobachtete, unter Anwendung des kurzen Tubus, mit dem 16 mm-Objektiv die Bilder von Echinometra-Querschnitten, von Holzquerschnitten in Doppelfärbung, von Stärkekörnern der Kartoffelbeere, von geschichteten und spiralig gestreiften Zellwänden, von Kernteilungsfiguren, von quergestreiften Muskeln; mit dem 4 mm-Objektiv die Bilder von Nitzschia sigma, von Grammatophora oceanica, Surirella Gemma, Pleurosigma angulatum, Nitzschia vermicularis (die Querstreifen sind bei schiefer Beleuchtung deutlich wahrzunehmen), von Verdickungsschichten pflanzlicher Zellwände, von Tuberkelbazillen; mit dem Wasserimmersionssystem die Bilder von Nitzschia sigmoidea, von Amphipleura pellu-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. wissensch. Mikr. u. mikr. Techn. 3. 303. (1886).

<sup>2)</sup> Phil. Soc. of Glasgow, 17. Nov. 1886.

cida (die feinste Querstreifung tritt bei schiefer Beleuchtung deutlich hervor); mit den homogenen Immersionen die Bilder von Navicula rhomboides, der Zeichnung auf den Schalen von Surirella Gemma, der Perlenreihen auf den Schalen von Amphipleura pellucida (bei schiefer Beleuchtung). In allen Fällen erreichte das Auflösungsvermögen den theoretisch zu erwartenden Betrag, und die mikroskopischen Bilder zeichneten sich durch Schärfe und Farbenreinheit aus. Das stärkste Trockensystem zeigte die Leistungsfähigkeit der Achromate mit Wasserimmersion und diese Immersion selbst erwies sich als gleichwertig mit den achromatischen Objektiven homogener Immersion.

Schulze prüfte die Objektive von 16, 4, 2,5 und 2 mm Brennweite mit dem Ergebnisse: . . ., they surpass by far any objective I have previously examined. Their definition is exquisite, their resolving power is very great, and the pictures yielded by them are most brilliant and free from colour; they possess, further, a very notable increase of illuminating power and give great flatness of field."

Monobromnaphtalinimmersion. Bei einem Immersionssystem muss nach der Gleichung (1.) des Art. 32 der Brechungsindex der Immersionsflüssigkeit grösser sein als die beanspruchte Apertur. Dasselbe gilt aber auch vom Brechungsindex der Frontlinse und des Deckglases. Die Apertur 1,40 wird durch eine Flüssigkeit (Cedernöl) vom Index 1,52 erreicht. Für den Versuch, sie wesentlich über diesen Betrag hinaus zu steigern, bot sich als geeignete Immersionsflüssigkeit das Monobromnaphtalin dar, dessen Index 1,66 ist, und es gelang, damit die Apertur 1,60 zu erreichen 1). Für Deckglas und Frontlinse wurde ein erst durch besondere Schmelzungen erlangtes Flintglas vom Brechungsindex 1,72 benutzt. Die von Abbe ausgeführte Rechnung ergab, dass in dem neuen Objektiv die sphärische und chromatische Aberration fast ebenso vollkommen wie bei den Apochromaten korrigiert werden konnte; es erhielt die Brennweite 2,5 mm, also die Eigenvergrösserung 100. Die zugehörigen Deckgläser müssen durch Schleifen und Polieren hergestellt werden.

Wenn bei äusserster schiefer Beleuchtung oder mit ganz offen em Beleuchtungskegel beobachtet werden soll, so müssen auch die Frontlinse des Condensors und der Objektträger aus starkbrechendem Flint

<sup>1)</sup> S. Czapski: Ueber ein System von der Apertur 1,60 (Monobromnaphtalin), hergestellt nach Rechnungen von Prof. Abbe in der opt. Werkst, von C. Zeiss, Zeitsschr. f. wissensch. Mikr. u. f. mikr. Technik. 6, 417. (1889).

bestehen, und zwischen beide ist ebenfalls Monobromnaphtalin einzuschalten.

Die erforderlichen Probeobjekte fertigte van Heurck (in Antwerpen) an, der auch (1889) das erste Exemplar des neuen Objektivs in Gebrauch nahm und für das Studium der Diatomen verwandte<sup>1</sup>).

Eine für noch weitere Steigerung der Apertur geeignete Immersionsflüssigkeit ist zur Zeit nicht bekannt.

42. Projektionsokulare. Um die den apochromatischen Objektiven eigentümlichen Vorzüge für die Projektion des Bildes ebenso nutzbar zu machen, wie für die Okularbeobachtung, hat Abbe ein neues Projektionsverfahren eingeführt<sup>2</sup>). Das Objektivbild wird dabei unter denselben Bedingungen und an derselben Stelle im Tubus entworfen wie bei der Okularbeobachtung und dann durch ein besonderes Linsensystem auf die photographische Platte oder auf einen Schirm projiziert. Die fraglichen Linsensysteme sind in der äusseren Form den gewöhnlichen Okularen ähnlich und werden ganz so wie diese mit dem Mikroskop verbunden; sie sind daher als Projektionsokulare bezeichnet worden. Das Projektionsokular ist sphärisch und chromatisch genau korrigiert, und es kompensiert, gleich dem gewöhnlichen Okular, die chromatische Differenz der Vergrösserung.

Die lineare Vergrösserung des projizierten Bildes ergiebt sich sehr einfach. Durch die Verbindung des Projektionsokulars mit dem Mikroskop wird der obere (hintere) Brennpunkt des ganzen Systems dicht an das Okularende verlegt. Man hat daher nur den Abstand des Bildes vom Okulardeckel durch die Brennweite des Objektivs zu dividieren und den erhaltenen Quotienten mit der durch Tubus und Okular hervorgebrachten Uebervergrösserung zu multiplizieren. Diese Uebervergrösserung wird auch hier durch die Nummer des Projektionsokulars angegeben.

In der optischen Werkstätte von C. Zeiss werden für den kurzen Tubus die Projektionsokulare 2 und 4, für den langen die Nummern 3 und 6 hergestellt. Die beiden schwächeren sind für Demonstration mikroskopischer Bilder in objektiver Darstellung und für das Photographieren in geringer Bildgrösse oder mit langem Plattenabstande bestimmt, die stärkeren für das Photographieren mit kurzer Camera<sup>3</sup>).

<sup>1)</sup> La nouvelle combinaison optique de M. M. Zeiss et la structure de la valve des diatomées, par le Dr. H. van Heurck, Anvers, 1890.

<sup>2)</sup> Ueber die älteren Methoden und ihre Mängel vergl, man C. Zeiss: Specialkatalog über Apparate für Mikrophotographie, Jena 1888, S. 32.

<sup>3)</sup> Anleitung zum Gebrauch der Projektionssysteme und Proben ihrer Leistungsfähigkeit gibt R. Zeiss in dem erwähnten Specialkatalog.

- **43.** Projektionsobjektive von 75, 70 und 35 mm Brennweite zur direkten Verwendung ohne Projektionsokular hat die Firma Zeiss für Aufnahme von Bildern grösserer Objekte, unter sehr schwacher Vergrösserung bei möglichst grossem Gesichtsfeld, konstruiert 1).
- 44. Semi-Apochromate. Unter dieser Bezeichnung können die in verschiedenen optischen Werkstätten unter Anwendung von Jenaer Glasarten, ohne Benutzung von Fluorit, konstruierten Objektive zusammengefasst werden, die den Achromaten weit überlegen sind, ohne jedoch die volle Wirkung der Apochromate zu erreichen.

Die Semi-Apochromate von C. Reichert in Wien<sup>2</sup>), aus Phosphatund Silikatgläsern hergestellt, bilden folgendes System:

	Apertur.	Brennweite.
Homogene	120-125	1,8 mm
Homogene	1,20 1,25	1,3
Immersion	1,30-1,35	1,8
1,30—1,35	1,3	
	1,40-1,43	1,8

Ein Objektiv von der Apertur 1,24 und der Brennweite 1,8 mm hat Nelson³) geprüft und die Leistungsfähigkeit gerühmt: "This lens is the finest oil-immersion I have ever seen, excepting only the apochromatics."

Die als Pantachromate bezeichneten Objektive von E. Leitz in Wetzlar<sup>4</sup>) zu deren Benutzung Huygenssche Okulare ausreichen, zeigen folgende Abstufungen:

0	Apertur.	Brennweite.
Trocken-Systeme	0,12 0,32 0,75 0,87	34 mm
	0,32	15
	0,75	7
	0,87	3,5
Homogene Immersion	1,30	2,5

Das semiapochromatische Objektiv von F. Koristka in Mailand<sup>5</sup>) ist eine Oelimmersion von der Apertur 1,30 und der Brennweite 1,7 mm.

<sup>1)</sup> l. c. S. 27.

<sup>2)</sup> Preisverzeichnis XVII. (1890.)

<sup>3)</sup> Journ. of the R. Microscop. Soc. London, Febr. 1890.

<sup>4)</sup> Preisverzeichnis No. 34. (1891.)

<sup>5)</sup> Catalogo N. 6. (1892.)

Unter der Bezeichnung: "apochromatische Objektive ohne Flussspat" hat die optische Werkstätte von A. Meyer u. Co. in Zürich¹) das folgende System eingeführt:

	S	Apertur.	Brennweite.
	Trocken-	0,31	15 mm
	Systeme	0,87	3,4
Homogene	Immersion	1,30	2,3

## IV. Fortsetzung.

#### Die photographischen Objektive.

45. Die Einführung neuer Glasarten in die photographischen Objektive hat eine Vervollkommnung der Systeme nach verschiedenen Richtungen möglich gemacht. Durch Anwendung sehr farbloser Gläser konnte die Lichtstärke der Objektive vermehrt werden, womit nahe liegende und leicht verständliche Vorteile verbunden sind. Glaspaare mit ähnlichem Dispersionsgange erlaubten ferner, das sekundäre Spektrum zu verkürzen oder auch ein tertiäres zu erreichen. Es ist hierbei zu beachten, dass die chromatische Korrektion auf der Achse den Zweck verfolgen muss, das scharfe photographische Bild mit dem scharfen optischen Bilde zu vereinigen. Diesem Zwecke ist die Verkürzung des sekundären Spektrums förderlich. Dagegen ist die dem tertiären Spektrum<sup>2</sup>) eigentümliche Konzentration der Strahlen von grösserer Wellenlänge für optische Bilder, die mit blossem Auge besichtigt werden, ohne Belang und vermehrt die Schärfe des photographischen Bildes nicht, solange die chemische Wirkung vorwiegend durch Strahlen von kleinerer Wellenlänge ausgeübt wird. Man kann schon hieraus schliessen, dass die apochromatische Korrektion bei photographischen Objektiven nicht die Bedeutung hat, die ihr bei mikroskopischen zukommt. Wichtiger noch als die beiden berührten Fortschritte ist ein dritter, der darin besteht, dass es der photo-

<sup>1)</sup> Preisverzeichnis 1893/94.

<sup>2)</sup> Vgl. Art. 19. Hovestadt, Jenaer Glas.

graphischen Optik unter Anwendung neuer Jenaer Glasarten gelungen ist, die reellen Bilder, wie sie ein photographisches Objektiv entwirft, gleichzeitig vom Astigmatismus und von der Krümmung der Bildfläche zu befreien. Diese beiden Bildfehler bedürfen etwas genauerer Besprechung.

46. Astigmatismus und Bildkrümmung. Vor einem Objektiv befinde sich eine Objektebene, die im Punkte A von der optischen Achse senkrecht getroffen werde. Dem Punkte A entspreche der Bildpunkt B. Dann ist die in B zur Achse senkrechte Ebene die ideale Bildebene. Das Objektiv entwirft nun im allgemeinen zwei gekrümmte Bildflächen, die in ihrem gemeinsamen Scheitelpunkte B die ideale Bildebene berühren. In jeder dieser beiden Bildflächen werden alle Objektpunkte, ausser A, durch kurze Bildlinien wiedergegeben; die Richtung dieser Linien ist in den beiden Abbildungen verschieden. In der einen Bildfläche sind die Bildstriche zur Achse hin, also radial gerichtet, in der andern verlaufen sie senkrecht zu dieser Richtung, also tangential. Die Bildfläche mit tangentialer Strichelung wird als die erste, die mit radialer als die zweite Bildfläche bezeichnet. In der ersten sind nur die tangentialen, in der zweiten nur die radialen Bildelemente scharf.

Die Objektpunkte ausser der Achse werden nämlich durch schief einfallende Strahlenkegel abgebildet, deren Oeffnungswinkel durch die Lage und Grösse der Blende bestimmt wird. Der durch den Mittelpunkt der Blende gehende Strahl heisst der Hauptstrahl des abbildenden Büschels, die durch den Hauptstrahl und die Achse des Objektivs gelegte Ebene liefert den Meridionalschnitt, die dazu senkrechte Ebene den Sagittalschnitt des Büschels. Die ursprünglich homocentrischen Strahlen eines solchen Büschels vereinigen sich nun nach der Brechung im allgemeinen nicht wieder in einem Bildpunkte; das Büschel wird durch die Brechung astigmatisch. Der Grund liegt darin, dass seine Strahlen in meridionaler und sagittaler Richtung ungleich stark konvergieren. Ist die sagittale Konvergenz stärker als die meridionale, so bilden die Strahlen zunächst eine kurze radiale Brennlinie und dann in grösserer Entfernung vom Objektiv eine tangentiale.

Prüfung eines Objektivs auf Astigmatismus. Für diesen Zweck bietet sich als nächstliegendes Probeobjekt eine ebene Tafel mit einem System von konzentrischen Kreisen und zugehörigen Radien dar. Sie wäre so aufzustellen, dass sie von der optischen Achse im gemeinsamen Mittelpunkte der Kreise senkrecht getroffen würde. Ist dann das

Objektiv astigmatisch, so gelingt es nicht, die Visierscheibe so einzustellen, dass auch nach dem Rande hin die Kreise und die Radien gleichzeitig scharf erscheinen, da die Kreise nur in der ersten und die Radien nur in der zweiten Bildfläche scharf wiedergegeben werden.

Man kann aber auch Gruppen von parallelen Geraden als Probeobjekte verwenden, indem man den Gruppen abwechselnd radiale und tangentiale Richtung gibt. Der Unterschied der beiden Einstellungsweiten auf zwei solche Systeme am Rande ist die astigmatische Differenz.

Kurven der Bildkrümmung und der astigmatischen Differenzen. Um bei gegebenen Objektiven eine rasche Uebersicht über die in Rede stehenden Bildfehler zu gewinnen, kann man sich einer bequemen graphischen Darstellung bedienen. Als Abscissen werden die Neigungswinkel der Hauptstrahlen gegen die optische Achse, die sog. Bildwinkel, aufgetragen, als Ordinaten die Einstellungsdifferenzen für die Punkte in der ersten wie in der zweiten Bildfläche gegen die ideale Bildebene. Die Differenzen gelten als positiv, wenn die Einstellungsweite für Punkte ausser der Achse grösser ist als für den Achsenpunkt. Man erhält so zwei den beiden Bildflächen zugeordnete Kurven, die vom Verlauf der Bildkrümmung und des Astigmatismus mit wachsendem Bildwinkel Rechenschaft geben. Trägt man als Abscissen wieder die Bildwinkel, als Ordinaten aber die Differenzen der Einstellungsweite für Punkte der ersten und zweiten Bildfläche auf, so erhält man eine Kurve, die speciell den Verlauf der astigmatischen Differenz mit wachsendem Bildwinkel darstellt. Kurven beider Art hat P. Rudolph für verschiedene Objektive entworfen 1).

Beeinträchtigung der Bildschärfe am Rande. Die durch photographische Objektive entworfenen reellen Bilder werden stets auf ebenen und zur optischen Achse senkrechten Platten aufgefangen. Ist also das Objekt eine ebenfalls zur Achse senkrechte Ebene, so ruft die Krümmung der beiden Bildflächen Unschärfe nach dem Rande hin hervor, wenn die Mitte scharf eingestellt ist. Wenn aber auch die Krümmung einer Bildfläche aufgehoben sein sollte, so bewirkt immer noch der Astigmatismus eine Schärfendifferenz zwischen tangential und radial verlaufenden Umrissen. Die Forderung einer gleichmässigen Schärfe über das ganze Bildfeld lässt sich also nur durch gleichzeitige Beseitigung des Astigmatismus und der Bildkrümmung oder durch die sog. anastigmatische Ebenung des Bildes erfüllen.

<sup>1)</sup> Eders Jahrbuch f. Photographie, 1891: 233 u. 235; 1893: 223 u. 224.

Wenn eine ebene Objektfläche in einer gekrümmten Bildfläche wiedergegeben wird, so wird umgekehrt eine Objektfläche von bestimmter Krümmung in einer Ebene abgebildet. Dadurch kann ein auch am Rande gleichmässig scharfes Bild entstehen, wenn das Objektiv nur anastigmatisch ist.

Beschränkung der Tiefenschärfe. Das abzubildende Objekt sei nicht flächenartig, sondern habe eine grössere Ausdehnung in die Tiefe. Dann bilden wieder die Objektpunkte, deren scharfes Bild auf eine ebene Platte fällt, eine gewisse Fläche, die man als die Einstellungsfläche bezeichnen kann. Sie ist je nach der Beschaffenheit des Objektivs gekrümmt oder eben. Wird nun das Objektiv genügend abgeblendet, so erstreckt sich die Bildschärfe zu beiden Seiten der Einstellungsfläche noch über eine gewisse Tiefe im Objektraume. Man findet leicht, dass diese Tiefe bei ein und demselben Objektiv mit der Entfernung des Einstellungspunktes wächst. Daraus ergiebt sich, dass sie bei gekrümmter Einstellungsfläche von der Mitte nach dem Rande des Bildes hin veränderlich ist. Wenn insbesondere die gekrümmte Einstellungsfläche ihre konkave Seite dem Objektiv zuwendet, so nimmt die Tiefenausdehnung der Bildschärfe von der Mitte nach dem Rande hin ab. Zugleich wird dann auch der Einfallswinkel der Strahlen, die den Rand der Einstellungsfläche abbilden, durch die Krümmung dieser Fläche vergrössert.

Störung der Bildtreue. Eine grössere astigmatische Differenz kann unter Umständen die Aehnlichkeit zwischen Bild und Objekt aufheben¹). Eine ebene und zur Objektivachse senkrechte Probetafel enthalte am Rande Zeichnungen in Form von engmaschigen quadratischen Netzen. Ist von den beiden Liniensystemen eines solchen Netzes das eine tangential, das andere radial gerichtet, so erscheint die Netzzeichnung weder bei der Einstellung auf die erste noch bei der auf die zweite Bildfläche. Vielmehr tritt jedesmal nur ein System von parallelen Geraden auf, die im ersten Falle tangential, im zweiten radial gerichtet sind. Eine mittlere Einstellung liefert im allgemeinen ein undeutlich gezeichnetes quadratisches Netz, dessen Linien aber auch bis auf die Knotenstellen ganz verschwinden können; das Bild stellt dann ein auf schwarzem Grunde weiss gezeichnetes Netz, also die Umkehrung des Objektes dar.

Wird die Probezeichnung so gestellt, dass die Diagonalen der quadratischen Maschen des Netzes in tangentialer und radialer Rich-

<sup>1)</sup> Vgl. P. Rudolph: Die Zeiss-Anastigmate, Phot. Wochenblatt 1892. Nr. 18-21.

tung verlaufen, so verwandelt die gestrichelte Zeichnung die kleinen Quadrate in schmale Sechsecke, die in der ersten Bildfläche in tangentialer, in der zweiten in radialer Richtung gestreckt erscheinen. Diese Umformung wird verständlich, wenn man beachtet, dass in der Nähe der Netzknoten die Strichzeichnung sich durch Ueberdeckung verstärkt. Mit zunehmender astigmatischer Differenz nähert sich das Bild immer mehr einem einfachen System von abwechselnd hellen und dunklen Streifen.

47. Die Einführung des Phosphatcrowns und des Boratflints in die photographischen Objektive ist auf einige Versuche beschränkt geblieben, bei denen teils die anastigmatische Ebenung des Bildfeldes, teils die vollkommnere Achromatisierung erstrebt wurde.

Der anastigmatische Aplanat. Normale und anomale Glaspaare. Die Aufgabe, den Astigmatismus und die Bildkrümmung zugleich zu beseitigen oder die erste und die zweite Bildfläche zugleich zu ebenen, hat ihre erste, wenn auch nicht endgültige Lösung dadurch gefunden, dass A. Miethe das Phosphatcrown und das Boratflint in die aplanatische Konstruktion einführte.

Der von Steinheil herrührende Aplanat besteht aus zwei gleichen achromatischen Doppellinsen, die in Bezug auf die zwischen beiden angebrachte Blende symmetrisch liegen, gehört also zu den sogenannten symmetrischen Doublets. Bei diesen Objektiven konnte durch Annäherung der beiden Linsen an die Blende die astigmatische Differenz verkleinert und durch Entfernung davon die erste Bildfläche der idealen Bildebene genähert werden. Indem man nämlich den Linsenabstand ändert, bewegt sich die erste Bildfläche rascher als die zweite, und beide treffen sich auf der negativen (dem Objektiv zugewandten) Seite der idealen Bildebene, die sie stets im gemeinsamen Scheitelpunkte berührt. Es war daher ein ebenes Bild mit stigmatischer Zeichnung nicht zu erreichen. Der Grund des Uebelstandes lag in dem einförmigen Verhalten der zur Verfügung stehenden Glasarten.

Die achromatische Doppellinse wird immer aus zwei Glasarten hergestellt, die eine genügende Differenz in den Werten der Charakteristik  $\nu$  aufweisen. Soll die Brennweite positiv sein, so liefert das Glas mit dem grösseren  $\nu$  den positiven, das mit dem kleineren  $\nu$  den negativen Bestandteil der Doppellinse<sup>1</sup>). Nun galt bei den älteren Silikatgläsern die Regel, das die Glasart von grösserem  $\nu$  den kleineren

<sup>1)</sup> Art. 18. Gleich. (3).

Brechungsindex n hatte. Daher enthielten die achromatischen Systeme allgemein eine Sammellinse (aus Crownglas) mit kleinerem und eine Zerstreuungslinse (aus Flintglas) mit grösserem Brechungsindex. Um aber mit der chromatischen Korrektur zugleich die anastigmatische Bildebenung zu erreichen, müsste man, gerade umgekehrt, der Sammellinse den grösseren, der Zerstreuungslinse den kleineren Index geben. Das wäre nur möglich, wenn die Glasart von grösserem  $\nu$  zugleich das grössere n hätte. Glaspaare, die dieser Forderung genügen, hat P. Rudolph anomal genannt, während bei normalen Paaren das grössere  $\nu$  mit dem kleineren n zusammentrifft $^1$ ). Die Aufgabe der anastigmatischen Bildebenung fordert also anomale Glaspaare.

Während die frühere Glastechnik anomale Glaspaare mit hinreichend verschiedenen Werten von  $\nu$  und n nicht lieferte, liessen sich solche aus stark brechendem Phosphatcrown und einem schwächer brechenden Flint zusammenstellen. Aus dieser Kombination berechnete Miethe das von ihm als Anastigmat bezeichnete Objektiv²). Es wurde 1888 in Probeexemplaren von 9,75 cm Brennweite in der Werkstätte von Hartnack in Potsdam ausgeführt und zeigte in der That, gegenüber den besten bis dahin bekannten Objektiven, in der Annäherung der beiden Bildflächen an die ideale Bildebene einen so grossen Fortschritt, wie ihn die Theorie erwarten liess. Der praktischen Einführung dieses ersten anastigmatischen Objektivs war die unzureichende Widerstandsfähigkeit des angewandten Phosphatcrowns hinderlich.

Altachromate und Neuachromate. Die aus normalen Glaspaaren durch Verkittung hergestellten, chromatisch und sphärisch korrigierten Doppellinsen bezeichnet Lummer³) als Altachromate. Die entsprechende achromatische und, so gut als möglich, sphärisch korrigierte Verbindung aus einem anomalen Glaspaare nennt er Neuachromat. In dieser Ausdrucksweise ist also Miethes Anastigmat ein aus zwei gleichen Neuachromaten zusammengesetzter Aplanat.

Der Weitwinkel-Apochromat, ein 1889 von C. Fritsch in Wien konstruiertes Objektiv 4), gehört ebenfalls noch dem aplanatischen Typus an. Es enthielt ein Phosphatcrown und ein Boratflint, doch bildeten die beiden Gläser ein normales Paar, und die Konstruktion bekämpfte nicht den Astigmatismus, sondern erstrebte die Verschärfung des

<sup>1)</sup> The Brit. Journ. of Phot. 33. 443. (1890).

<sup>2)</sup> Symm. Objektiv ohne Astigmasie, und: Der Anastigmat, Vogels Phot. Mitt. 25. 123 und 173. (1888).

<sup>3)</sup> Müller-Pouillets Lehrb. d. Phys. Neunte Aufl. II. 1. 762.

<sup>4)</sup> Photogr. Korrespondenz von L. Schrank, 26. 12. (1889).

chemischen Bildes und seine engere Vereinigung mit dem optischen durch Verkürzung des sekundären Spektrums.

Ein Triplet-Apochromat wurde von Rudolph nach einem von Abbe vorgeschlagenen Plane berechnet und dann seit 1890 in der Werkstätte von C. Zeiss ausgeführt¹). Diese Tripletobjektive, die in den Grundzügen mit einer schon 1885 von H. Schröder für Astrophotographie empfohlenen Konstruktion<sup>2</sup>) übereinstimmen, bezweckten in erster Linie die Vergrösserung der nutzbaren Oeffnung durch vollkommnere Korrektur der sphärischen Aberration. Sie enthalten zwei einfache Sammellinsen, denen nur die Aufgabe der Lichtkonzentration zufällt, und eine zwischen beiden getrennt angebrachte Korrektionslinse, die ihrerseits aus zwei oder drei verkitteten Teilen besteht, verhältnismässig grosse Brennweite besitzt und zur Aufhebung der sphärischen und chromatischen Abweichung dient. Bei den im Abbeschen Sinne des Wortes apochromatischen Objektiven dieser Konstruktion sind die beiden negativen Teile der Korrektionslinse aus Boratflint, der von ihnen eingeschlossene positive Teil, sowie die beiden Einzellinsen aus ein und demselben Crownglase hergestellt. Die beiden Glasarten bilden ein normales Paar. Die erste Bildfläche ist geebnet; die astigmatische Differenz bleibt von derselben Grössenordnung wie beim aplanatischen Typus.

Diese Objektive werden nicht mehr hergestellt, weil die apochromatische Korrektur keinen erheblichen Vorteil bringt und die Beschaffung tadellosen Rohglases an technischen Schwierigkeiten scheiterte.

**48.** Die leichten Barytflinte haben eine ausgedehnte Anwendung gefunden und durch ihre vorteilhaften Eigenschaften grosse Bedeutung für die photographischen Objektive erlangt. In die verbreitetsten Konstruktionen: Landschaftslinse und Aplanat wurden sie schon 1888 durch Voigtländer eingeführt<sup>3</sup>). Die Barytgläser

Vgl. die deutsche Patentschrift Nr. 55313 und das Preisverzeichnis der Firma
 C. Zeiss von 1891 Seite 9 und 18.

<sup>2)</sup> Astron. Nachrichten No. 2682.

<sup>3)</sup> Voigtländer: Einführung der neuen Jenaer Glasarten in die phot. Objektive, Vogels Phot. Mitt. 25, 185. (1888). Ein neues Landschaftsobjektiv, l. c. 70.

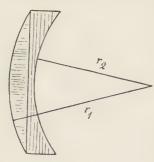
D. Kaempfer: Einfache Landschaftsobjektive, Eders Jahrb. f. Phot. 1889. 100. Vgl. auch l. c. 326.

H. W. Vogel: Ein Euryskop, Phot. Mitt. 25, 196. (1888). Bei den Zeissschen Triplet-Achromaten trat ebenfalls Barytflint an die Stelle des Boratflints der Triplet-Apochromate (Art. 47).

unterscheiden sich von den Silikaten durch geringere Absorption der Strahlen von grösserer Brechbarkeit, und es hängt damit zusammen, dass bei ihnen die Dispersion mit wachsendem Brechungsindex weniger stark zunimmt als bei den Silikaten (Art. 26). Man kann daher aus den leichteren Crownglasarten und den Barytleichtflinten Glaspaare zusammenstellen, die für optische und chemische Strahlen sehr durchlässig sind und zugleich die für chromatische und sphärische Korrektur erforderliehen Differenzen in  $\nu$  und in n aufweisen, ohne die früher unvermeidliche Höhe der Dispersion zu erreichen. Aus diesen günstigen Verhältnissen hat sich eine Vergrösserung der absoluten Lichtstärke der Objektive und, infolge besserer Ebenung der ersten Bildfläche, eine weitere Ausdehnung des Gesichtsfeldes ergeben 1).

49. Barytcrown und Silikatcrown. Mit dem Barytcrown von hohem Brechungsexponenten und dem durch hohe Dispersion ausgezeichneten Silikatcrown wurde das Problem der anastigmatischen Bildebenung von neuem in Angriff genommen und schliesslich auf verschiedenen Wegen in allseitig befriedigender Weise gelöst.

Concentric lens. Die Firma Ross in London stellte 1888 ein von H. Schröder berechnetes anastigmatisches Objektiv her²), das wie Miethes fast gleichzeitiger Anastigmat nach seiner Konstruktion noch dem Typus der Aplanate angehört. Jede der beiden achromatischen Doppellinsen (Fig. 7) besteht aus einer plankonvexen Barytcrown-



Figur 7.

und einer plankonkaven Silikatcrownlinse. Die beiden sphärischen Flächen sind konzentrisch, und daher hat das ganze Objektiv seinen Namen erhalten. Der Brechungsindex des Barytcrowns liegt zwischen den Grenzen 1,59 und 1,61; der des Silikatcrowns zwischen 1,50 und 1,53. Das Baryt hat neben dem grösseren Brechungsindex zugleich die kleinere Dispersion, also sicher das höhere  $\nu$ ; die angewandten Gläser bilden somit ein anomales Paar und das Objektiv besteht wieder

aus zwei gleichen Neuachromaten. Wendet man die Gleichungen (3.)

<sup>1)</sup> Ueber die Verwendung der Barytflinte in anastigmatischen Konstruktionen vgl. Art. 49: Unsymmetrische Anastigmate.

Engl. Patentschrift Nr. 5194 vom Jahre 1888, veröffentlicht 1889: The phot. News 33. 1. 316.

des Art. 18 auf eine Doppellinse mit ebenen Verkittungsflächen an, so ergiebt sich:

$$\begin{split} r_1 &= d \cdot \varDelta_1 \left( \boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}_2 \right) \\ r_2 &= d \cdot \varDelta_2 \left( \boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}_2 \right). \end{split}$$

Daraus folgt leicht, dass die concentric lens aus den bezeichneten Gläsern nur mit positiver Brennweite hergestellt werden kann, wogegen sie bei normalen Glaspaaren nur negative Brennweite erhalten könnte.

Das Objektiv kam erst 1892 in den Handel, nachdem es gelungen war, die erforderlichen Gläser mit konstanten Eigenschaften darzustellen<sup>1</sup>). Die Konstruktion war nicht in jeder Beziehung ein Fortschritt; sie lässt nur lichtschwache Objektive zu, und indem die Randschärfe des Bildes verbessert wurde, verlor die Mitte an Schärfe, weil mit dem Fortschritt in der anastigmatischen Korrektur ein Rückschritt in der sphärischen verbunden war.

Unsymmetrische Anastigmate der Firma C. Zeiss (D.R.P. 56109). Wie schon erörtert, gestatten anomale Glaspaare die Konstruktion achromatischer Systeme, durch die zugleich die beiden Bildflächen der idealen Bildebene genähert werden. Aus der Anwendung solcher Glaspaare erwächst nun aber ein Hindernis für die sphärische Korrektur, die in achromatischen Systemen gerade durch normale Glaspaare am einfachsten erreicht werden kann. Die ersten anastigmatischen Objektive haben diese Schwierigkeit nicht überwunden, doch war in Miethes Anastigmat die sphärische Unterkorrektion infolge der günstigen optischen Eigenschaften des Phosphatcrowns unerheblich.

Erst P. Rudolph gelang es, die beiden sich widerstreitenden Korrekturen mit einander zu vereinigen, indem er die symmetrische (in den Aplanaten herrschende) Konstruktion verliess und durch eine unsymmetrische (in Steinheils Antiplaneten mit geringem Erfolge versuchte) Konstruktion ersetzte<sup>2</sup>). Das von ihm berechnete Objektiv ist zweigliedrig; jedes Glied ist für sich achromatisiert, aber das eine ist aus einem normalen Glaspaare: Silikaterown und Barytleichtflint, das andere aus einem anomalen Glaspaare: Baryt- und Silikaterown, hergestellt. Dieser Umstand macht es möglich, die sphärische Aberration des zweiten Gliedes durch das erste und den Astigmatismus des

I) Besprechungen des Objektivs: The Brit. Journ. of Phot. 39. 273. (1892) und Eders Jahrb. f. Phot. 1893. 13 u. 348.

<sup>2)</sup> Engl. Patentschrift Nr. 6028. The Brit. Journ. of Phot. 33. 443. (1890).

ersten Gliedes durch das zweite auszugleichen¹). Die ersten Anastigmate dieser Konstruktion wurden 1890 in drei Serien ausgegeben²), denen im Laufe der nächstfolgenden Jahre noch vier weitere zugefügt wurden, so dass im ganzen sieben Serien mit den relativen Oeffnungen 1/4,5, 1/6,3, 1/8, 1/7,2, 1/9, 1/12,5, 1/18 entstanden³). Das vordere Glied ist stets eine zweizählige, das zweite Glied ist bei den ersten drei Serien eine dreizählige, bei den übrigen gleichfalls eine zweizählige Linse.

In Fig. 8 ist ein Anastigmat der ersten Serie von 150 mm Aequivalentbrennweite in  $^2/_3$  der natürlichen Grösse dargestellt. Es ist ein lichtstarkes Objektiv mit einem Bildwinkel von etwa 75°. Die Fig. 9 gibt ein Objektiv der letzten Serie von 632 mm Aequivalentbrennweite in  $^3/_5$  der natürlichen Grösse wieder.



Figur 8



Figur 9.

Die durch diese Verbindung eines Altachromates mit einem Neuachromat gegenüber allen früheren Objektiven erreichten Fortschritte hat Rudolph eingehend erläutert<sup>4</sup>). Sie ergeben sich in der Hauptsache aus dem, was im Art. 46 über die vorher nicht vermeidlichen Folgen der astigmatischen Bildkrümmung (bei sphärisch gut korrigierten Objektiven) gesagt ist. Es kommt hinzu: die günstige Lage der an den Grenzen von Luft und Glas entstehenden Reflexbilder, wodurch die Verschleierung des photographischen Bildes vermindert wird; die Hebung der Lichtstärke durch farblose Gläser; die geringe Entfernung der beiden Glieder des Objektivs, die im Verein mit der anastigmatischen Bildebenung bewirkt, dass die Lichtstärke von der Mitte des Bildes nach dem Rande hin weniger rasch abnimmt.

Anastigmat-Satzlinsen der Firma C. Zeiss. Das in den unsymmetrischen Anastigmaten angewandte Prinzip der gegenseitigen

<sup>1)</sup> P. Rudolph in Eders Jahrb, f. Phot. 1891 S. 225 u. 1893 S. 222.

<sup>2)</sup> Vogels Phot. Mitt. 27. 84. (1890).

<sup>3)</sup> Opt. Werkstätte von C. Zeiss: Preisverzeichnis über phot. Objektive, 1894.

<sup>4)</sup> P. Rudolph l. c. und Phot. Wochenblatt 1892, Nr. 18-21.

Korrektion zweier Linsenpaare hat Rudolph auch zur Konstruktion anastigmatischer Einzelobjektive benutzt, die dann als Anastigmat-Satzlinsen bezeichnet worden sind. Sie bestehen¹) aus drei verkitteten Linsen: A, B, C, von denen die beiden äusseren, A und C, positiv sind, während die innere, B, negativ ist. Wird die sphärische Korrektion dem Paare A, B und die anastigmatische dem Paare B, C übertragen, die chromatische aber auf beide verteilt²), so muss der Brechungsindex in der Reihe A, B, C schrittweise zunehmen und B den kleinsten Wert von  $\nu$  aufweisen. Für B und C ist somit ein anomales Glaspaar erforderlich. Die Bedingungen lassen sich z. B. erfüllen, indem für A ein Silikatcrown, für B ein leichtes Barytflint und für C ein schweres Barytcrown gewählt wird.

In der optischen Werkstätte der Firma C. Zeiss wurden die ersten Anastigmat-Satzlinsen schon im Jahre 1891 hergestellt<sup>3</sup>), doch wurde die Ausarbeitung der Reihe verschoben und ihre Ausgabe erfolgte erst 1893. Sie umfasst neun verschiedene Brennweiten; die relative Oeffnung beträgt 1/14,5.

Satz-Anastigmate. Je zwei Anastigmat-Linsen geben, in symmetrischer Stellung zu einem Doppelobjektiv vereinigt, einen sog. Satz-Anastigmat<sup>4</sup>). Die nutzbare relative Oeffnung der so erhaltenen Objektive liegt zwischen 1/8,5 und 1/6,9.

In Fig. 10 ist, in etwa  $^3/_4$  der natürlichen Grösse, ein Satz-Anastigmat abgebildet, dessen Frontlinse 385 mm und dessen Hinterlinse 250 mm Brennweite hat.

Die Verwendbarkeit der verschiedenen anastigmatischen Objektive aus der Werkstätte von C. Zeiss für photographische Aufnahmen mannigfacher Art hat Rudolph erörtert<sup>5</sup>).

Doppelanastigmate der Firma Görz. Unabhängig von Rudolph fand E. von Hoegh die auch den Anastigmat-Satzlinsen zu Grunde gelegte Konstruktion



Figur 10.

und setzte aus zwei identischen dreizähligen Linsen, mit je einem negativen und zwei positiven Bestandteilen, ein symmetrisches Ob-

<sup>1)</sup> Engl. Patentschrift Nr. 4692: The Brit. Journ. of Phot. 40. 331. (1893.)

<sup>2)</sup> Vergl. das zweite Beispiel l. c.

<sup>3)</sup> Preisverz. über phot. Obj. Zweiter Nachtrag 1893, S. 6. Verzeichnis vom Jahre 1894, S. 22.

<sup>4)</sup> Preisverzeichnisse 1893 (S. 8) und 1894 (S. 24).

<sup>5)</sup> Phot. Korrespond. von L. Schrank, 1893, Nr. 398, S. 512.

jektiv zusammen 1), das dann, seinem Bau entsprechend, als Doppelanastigmat bezeichnet wurde. Das erste Objektiv dieser Art wurde gegen Ende des Jahres 1892 in der Werkstätte von C. P. Görz in Berlin hergestellt; die Ausgabe zweier Serien mit den nutzbaren Oeffnungen 1/7,7 und 1/11 erfolgte 1893. Die Leistungsfähigkeit dieser Objektive hat der Erfinder besprochen 2).

Collinear der Firma Voigtländer. Die mannigfaltige Anwendbarkeit der neuen Gläser für die photographische Optik hat sich auch darin gezeigt, dass es Kaempfer gelang, die anastigmatische Bildebenung noch auf einem anderen Wege zu erreichen. Das von ihm berechnete Objektiv³) ist symmetrisch zweigliederig, enthält also wieder zwei gleiche Glieder in symmetrischer Lage. Das einzelne Glied besteht aus drei verkitteten Linsen, von denen auch wieder zwei positiv sind. Aber das Prinzip der gegenseitigen Korrektion eines normalen und eines anomalen Glaspaares ist verlassen. Die negative Linse trennt gar nicht mehr die beiden positiven von einander, sondern ist in beiden Gliedern der Blende zugekehrt.

In jedem Gliede hat die Mittellinse den kleinsten Brechungsindex und ist konkavkonvex. Von den beiden Verkittungsflächen wirkt demnach die eine sammelnd, die andere zerstreuend. Dadurch wird die anastigmatische Bildebenung ermöglicht, wie denn auch die astigmatische Kompensation zwischen einem Altachromat und einem Neuachromat (bei Rudolph und von Hoegh) darauf beruht, dass jener eine zerstreuende, dieser eine sammelnde Verkittungsfläche enthält.

Objektive dieser Art mit der nutzbaren Oeffnung 1/6,3 wurden 1894 in der optischen Werkstätte der Firma Voigtländer & Sohn in Braunschweig ausgeführt, die sie als Collineare bezeichnete, weil ihr "die Bilder des neuen Objektivs am genauesten übereinstimmend mit den Objekten selbst erschienen, so wie es bei dem idealen geometrischen Verhältnis von Bild und Objekt, der Collinearität, vorausgesetzt wird"4). Als eine mehr zufällige Eigenschaft ist hervorzuheben, dass das Collinear für drei Farben korrigiert ist, also kein sekundäres Spektrum aufweist. Die dem Collinear zu Grunde liegende Konstruktion wurde auch von der Firma Steinheil Söhne in München 1893 für Deutschland zum Patent angemeldet.

<sup>1)</sup> Engl. Patentschrift Nr. 23378: The Brit. Journ. of Phot. 40. 485. (1893.)

<sup>2)</sup> Vogels Phot, Mitteil. 30. 85. (1893-1894).

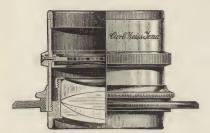
<sup>3)</sup> Phot. Korresp. von L. Schrank 31. 455. (1894).

<sup>4)</sup> Vogels Phot. Mitteil. 31. 215. (1894-1895.)

Anastigmatlinsen der Firma C. Zeiss. Das in den unsymmetrischen Anastigmaten angewandte Korrektionsprinzip hat Rudolph auch auf Einzelobjektive aus vier mit einander verkitteten Linsen übertragen. Es sind demnach zwei Doppellinsen aus je einer positiven und einer negativen Einzellinse mit einander vereinigt. In der einen hat das positive, in der anderen das negative Glied den grösseren Brechungsindex, wodurch für die anastigmatische und sphärische Korrektion die Grundlage gegeben ist. Chromatisch kann entweder jede Doppellinse für sich, oder auch die eine durch die andere korrigiert werden 1).

Die Firma Zeiss giebt seit 1895 Objektive dieser Konstruktion von der Oeffnung 1/12,5 unter der Bezeichnung Anastigmatlinsen²) aus. Die grössere Anzahl der verfügbaren Elemente macht eine vollkommnere Aufhebung der bezeichneten Bildfehler möglich als bei Einzelobjektiven aus nur drei Linsen erreicht werden kann.

In Fig. 11 ist, in etwa  $^3/_4$  der natürlichen Grösse, eine Anastigmatlinse von 350 mm Brennweite dargestellt. Es ist ein lichtstarkes Einzelobjektiv, dessen Gesichtsfeld mehr als  $85^{\circ}$  beträgt.



Figur 11.



Figur 12.

Indem man je zwei Anastigmatlinsen zu einem Doppelobjektiv (Fig. 12) vereinigt, erhält man eine Serie von Satz-Anastigmaten, deren nutzbare Oeffnung bis zu dem Betrage 1/6,3 ansteigt. Es sind lichtstarke Objektive, bei denen die anastigmatische Ebenung des Bildfeldes bis zu grossen Bildwinkeln reicht<sup>3</sup>).

Orthostigmate von C. A. Steinheil Söhne. Die in neuerer Zeit unter dieser Bezeichnung in den Handel gebrachten Objektive ge-

<sup>1)</sup> Engl. Patentschrift Nr. 19509, The Brit. Journ. of Phot. 41. 829. (1894.)

<sup>2)</sup> Preisverzeichnis über phot. Objektive, Nachtrag vom Febr. 1895, S. 6.

<sup>3)</sup> Ueber den praktischen Zweck dieser Objektivserie vergl. das Preisverzeichnis und Vogels Phot. Mitteil. 31. 355. (1894—1895.)

hören demselben Typus an wie das Collinear von Voigtländer<sup>1</sup>). Es sind zweigliederige Objektive mit dreizähligen Einzelgliedern, in denen die Mittellinse den kleinsten Brechungsindex aufweist<sup>2</sup>).

**50.** Sphärisch und chromatisch korrigiertes Objektiv der Firma C. Zeiss³). Die gleichzeitige Aufhebung der chromatischen und sphärischen Aberration in einem zweiteiligen Objektiv aus einer positiven Crownglaslinse L und einer negativen Flintlinse L', die mit einander verkittet sind, bietet keine Schwierigkeit, so lange das beanspruchte Oeffnungsverhältnis mässige Beträge, etwa bis zu I/6, nicht überschreitet. Wenn jedoch ein wesentlich grösseres Oeffnungsverhältnis gefordert wird, so erwächst ein ernstes Hindernis aus der durch die Einführung neuer Schmelzungen zwar erheblich verminderten, aber doch nicht ganz beseitigten Abhängigkeit zwischen Brechung und Dispersion bei den zur Verfügung stehenden optischen Gläsern.

Aus den Gleichungen (1.) und (2.) des Art. 18 folgt nämlich, wenn  $\varepsilon = 0$  gesetzt, also irgend zwei chromatische Brennpunkte vereinigt werden:

$$[(n-1)\delta' - (n'-1)\delta]k = \varphi \cdot \delta'$$

$$[(n-1)\delta' - (n'-1)\delta]k' = -\varphi \cdot \delta,$$

wobei alle Zeichen die frühere Bedeutung haben. Für die Summe k+k', die nichts anderes bedeutet als die Differenz der reciproken Krümmungsradien der beiden Aussenflächen des Objektivs oder sein sogenanntes äusseres Krümmungsmass ergiebt sich demnach der Ausdruck:

$$k+k'=\varphi\cdot\frac{\delta'-\delta}{(n-1)\delta'-(n'-1)\delta};$$

er lässt sich leicht auf die folgende Form bringen:

$$k+k' = \frac{\varphi}{n-1 - \frac{n'-n}{\delta'-\delta} \cdot \delta}$$

Diese Form zeigt unmittelbar, welche Eigenschaften das zu ver-

I) In seinen "Beiträgen zur photographischen Optik" (Zeitschr. f. Instrumentenk. 17. 208. [1897]) hat O. Lummer, unter theoretischen Gesichtspunkten, eine übersichtliche Darstellung über die allmähliche Entwickelung der photographischen Objektive von ihren ersten Anfängen bis zu den bisher aufgeführten gegeben. Auch: Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik. Neunte Aufl. II. 1. 745—785.

<sup>2)</sup> Genauere Beschreibung der Konstruktion im British Journal 1896: 489.

<sup>3)</sup> Deutsche Patentschrift Nr. 88889. (1896.)

wendende Glaspaar haben muss, wenn es möglich sein soll, das äussere Krümmungsmass und damit die positive Aberration an den beiden Aussenflächen des Objektivs soweit herabzusetzen, wie es die Korrektur für ein grösseres Oeffnungsverhältnis erfordert.

Das äussere Krümmungsmass sinkt um so tiefer, je kleiner die Differenz n'-n und je grösser die Differenz  $\delta'-\delta$  ist. In dem Falle n'-n=0 wäre es nur noch ebenso gross wie bei einer einfachen Linse von gleicher Brennweite. Damit würde auch die positive sphärische Aberration an den Aussenflächen ihr Minimum erreichen, aber es wäre jetzt unmöglich, sie durch eine negative Aberration an der Innenfläche auszugleichen, da an dieser überhaupt keine Brechung mehr stattfinden würde.

Aus dieser Ueberlegung geht hervor, dass ein Glaspaar erforderlich sein würde, bei dem die Dispersion des Flints erheblich grösser wäre als die des Crowns, sein Brechungsvermögen aber nur um so viel grösser als zur Ausgleichung der äusseren und inneren sphärischen Aberration gerade hinreichend wäre. Bei den zur Verfügung stehenden optischen Gläsern ist aber ein grosser Wert des Zerstreuungsverhältnisses  $\delta'/\delta$  immer mit einem relativ grossen Unterschiede n'-n der Brechungsindices verknüpft. Daher besitzt eine achromatische Doppellinse immer ein für die Korrektur der sphärischen Aberration bei grösserem Oeffnungsverhältnis ungünstiges äusseres Krümmungsmass.

Einführung der hyperchromatischen Zerstreuungslinse. Es giebt zwei Wege, das bezeichnete Hindernis zu überwinden: man kann entweder das positive Element des Objektivs durch eine hypochromatische Sammellinse oder aber ihren negativen Bestandteil durch eine hyperchromatische Zerstreuungslinse ersetzen. Im ersten Falle tritt an die Stelle von  $\delta$  eine nach Wunsch verminderte, im zweiten Falle an die Stelle von  $\delta'$  eine vergrösserte resultierende Dispersion 1). In beiden Fällen lässt sich ein unerwünscht hoher Betrag der Brechungsdifferenz n'-n vermeiden.

Bei dem "sphärisch und chromatisch korrigierten Objektiv" ist der zweite Weg eingeschlagen; die einfache Linse L' ist also durch eine hyperchromatische Zerstreuungslinse ersetzt, die den Vorteil bietet, dass die chromatische Differenz ihrer sphärischen Abweichung geringer ist als die einer einfachen Linse von gleicher Dispersion<sup>2</sup>). Indem sie mit der einfachen positiven Linse L ver-

I) Vergl. Art. 22.

<sup>2)</sup> l. c.

kittet wird, ergiebt sich also ein dreigliederiges achromatisches System, das nicht nur durch seine verminderte Aussenkrümmung die Hebung der sphärischen Aberration erleichtert, sondern auch eine geringere Ueberkorrektion im oberen Teile des Spektrums aufweist als das ihm sonst in Bezug auf Brennweite und sekundäres Spektrum gleichwertige zweigliederige System.

Man kann die hyperchromatische Zerstreuungslinse, statt mit nur einer, auch mit zwei positiven Einzellinsen verkitten.

Durch die beschriebene Konstruktion wird zwar die Zahl der für ein System erforderlichen Einzellinsen um eine vermehrt, doch erscheint dieser Nachteil durch mehrere erleichternde Umstände fast wieder ausgeglichen. Diese ergeben sich daraus, dass an der Verkittungsfläche innerhalb der hyperchromatischen Linse keine oder nur geringe Brechung des Lichtes stattfindet. Die Krümmung dieser Fläche kann deshalb ohne nachteilige Folgen bis zu erheblichen Beträgen gesteigert werden. Ferner sind technische Mängel in den beiden sich hier berührenden Linsenflächen fast ganz unschädlich, wenn diese nur durch einen Stoff verkittet werden, dessen Brechungsvermögen dem der angewandten Glasarten annähernd gleich ist. Solche Stoffe sind für die in Betracht kommenden Brechungsindices leicht zu beschaffen.

Glaspaare, die sich für die hyperchromatische Linse eignen, sind in genügender Auswahl in dem Intervall von etwa n=1,54 bis n=1,61 vorhanden.

In der Patentschrift über die in Rede stehende Konstruktion werden die Abmessungen von zwei ausgeführten Objektiven mitgeteilt, bei denen die relative Oeffnung den Wert  $^1/_3$  erreicht. Das eine besteht aus drei Linsen:  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ ; das andere aus vier Linsen:  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ ,  $L_4$ . In beiden bilden  $L_1$ ,  $L_2$  zusammen die hyperchromatische Zerstreuungslinse, deren äusseres Krümmungsmass wie früher mit  $k_e$  bezeichnet ist, während k das äussere Krümmungsmass ihres positiven Bestandteiles  $L_1$  ist;  $\varrho$  stellt ihre resultierende Dispersion dar. Hiernach sind die folgenden Angaben leicht verständlich.

Dreigliedriges Objektiv.

$L_1$	$L_2$	$L_3$
$n_D = 1,60844$	1,60841	1,55540
$n_{G'} = 1,62217$	1,62967	1,57036
$n_{G} - n_{D} = 0.01373$	0,02126	

Krümmungsradien: 
$$r_1 = +0.4745$$
  
(Brennweite = 1)  $r_2 = \infty$   $\frac{k}{k_e} = -0.85$   
 $r_3 = +0.2175$   $q = 0.02763$ 

Viergliederiges Objektiv.

Krümmungsradien: 
$$r_1 = +0.492$$
  
(Brennweite = 1)  $r_2 = -0.795$   $\frac{k}{k_e} = -1.65$   
 $r_3 = +0.248$   
 $r_4 = +0.475$   $\varrho = 0.02441$   
 $r_5 = +5.634$ 

**51.** Astigmatisch, sphärisch und chromatisch korrigiertes Objektiv der Firma C. Zeiss¹). Ein sehr lichtstarkes Objektiv, das, bei guter anastigmatischer Bildebenung über ein grosses Gesichtsfeld, besonders hohen Anforderungen an die chromatische und sphärische Korrektion genügt, ist aus folgender Erwägung hervorgegangen.

Ein zweigliederiges Objektiv aus getrennten Linsen: L (positiv) und L' (negativ), bei dem man also über vier verschiedene Krümmungsradien verfügt, gestattet, nach Art des Gaussschen Fernrohrobjektivs, die sphärische Korrektion für zwei Farben oder die Aufhebung der chromatischen Differenz der sphärischen Abweichung. Die Anwendung dieser Konstruktion auf photographische Objektive kann jedoch nur dann zu einem befriedigenden Erfolge führen, wenn die Achromatisierung sich auf die photographisch wirksamsten Strahlen erstreckt und ausserdem den hier, im Gegensatz zu den astronomischen Objektiven, erheblich gesteigerten Ansprüchen an die anastigmatische Bildebenung genügt wird.

Wenn diese Forderungen für eine relativ grosse Oeffnung und ohne eine unerwünschte Steigerung der Linsendicken und des Linsenabstandes erfüllt werden sollen, so wird die Einführung eines sehr schweren Flintglases für die negative Linse L' notwendig, was dem Zwecke des Objektivs zuwider ist. Bildet man nämlich die Grössen

Deutsche Patentschrift Nr. 92313. (1897.)
 Hovestadt, Jenaer Glas.

v, v' mit Hilfe der Brechungsindices für die Linie D und der Dispersionen für das Intervall von D bis G', so dürfte v' nur etwa die Hälfte von v betragen.

Es leuchtet jedoch ein, dass auch die hier auftretende Schwierigkeit dadurch beseitigt werden kann, dass man entweder L durch eine hypochromatische Sammellinse oder L' durch eine hypochromatische Zerstreuungslinse ersetzt, oder endlich diese beiden Doppellinsen 1) zugleich einführt. Wenn die dazu benutzten Glasarten Brechungsindices aufweisen, die nicht genau gleich gross sind, sondern sich um einige Einheiten der dritten Decimale unterscheiden, so liegt darin kein Hindernis; eine Differenz von der bezeichneten Grössenordnung kann sogar vorteilhaft sein, indem sie die Zonen der sphärischen Aberration zu vermindern gestattet.

Als Beispiele führt die Patentschrift, der die hier folgenden Angaben entnommen sind, ein dreigliederiges Objektiv mit Vorderblende und ein symmetrisches Doppelobjektiv mit Mittelblende an, das vor jenem den Vorzug hat, frei von Coma und orthoskopischer Verzeichnung zu sein.

Das dreigliederige Objektiv enthält eine einfache Zerstreuungslinse  $L_1$  und eine hypochromatische Doppellinse aus dem negativen Bestandteile  $L_2$  und dem positiven Bestandteile  $L_3$ .

Das Doppelobjektiv enthält in jeder Hälfte eine hyperchromatische Zerstreuungslinse aus dem negativen Bestandteile  $L_1$  und dem positiven  $L_2$  und eine einfache Sammellinse  $L_3$ . Die Reihenfolge:  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  gilt für die hinter der Blende liegende Hälfte des Objektivs.

Die isoliert stehende Einzellinse ist in jedem Falle durch Klammern hervorgehoben. Die Zeichen: k,  $k_e$ ,  $\varrho$  haben dieselbe Bedeutung wie früher<sup>2</sup>).

Dreigliederiges Objektiv. Relative Oeffnung: 1/9.

$[L_1]$	$L_2$	$L_3$
$n_D = 1,57210$	1,51158	1,51111
$n_{D'} = 1,58997$	1,52344	1,52127
$n_{G'} - n_D = 0.01787$	0,01186	0,01016

<sup>1)</sup> Vgl. Art. 22.

<sup>2)</sup> Vgl. Art. 50.

Krümmungsradien: 
$$r_1 = -0.1164$$
  
(Brennweite = 1)  $r_2 = -0.2215$   $\frac{k}{k_c} = +1.85$   
 $r_3 = -1.6097$   $r_4 = +0.2708$   $\varrho = 0.00871$   
 $r_5 = -0.1760$ 

# Doppelobjektiv. Relative Oeffnung: $\frac{1}{4}$ .

$$\begin{array}{ccc} L_1 & L_2 \text{ und } [L_3] \\ n_D = 1,57631 & 1,57244 \\ n_{G'} = 1,59227 & 1,58512 \\ n_{G'} - n_D = 0,01596 & 0,01268 \end{array}$$

Krümmungsradien: 
$$r_1 = -0.1954$$

$$r_2 = +0.4370 \qquad \frac{\dot{k}}{k_e} = -2.17$$

$$r_3 = -0.3599$$

$$r_4 = -1.5424 \qquad \varrho = 0.02306$$

$$r_5 = -0.3147$$

### V. Fortsetzung.

#### Achromatische Zerstreuungslinsen.

**52.** Die zweigliederigen optischen Systeme nach Art des Galileischen Fernrohrs und der photographischen Teleobjektive bestehen aus einem positiven und einem negativen Gliede, dem Objektiv und der Zerstreuungslinse. Jedes Glied ist für sich achromatisiert, und es war auch üblich, jedes für sich sphärisch zu korrigieren. Für diesen Zweck wird das zweite Glied im einfachsten Falle durch Verkittung von zwei Einzellinsen hergestellt: der negativen Hauptlinse mit dem grösseren  $\nu$  und dem kleineren n und der positiven Korrektionslinse mit dem kleineren  $\nu$  und dem grösseren n. Die Differenz

der Werte von  $\nu$  ermöglicht die Achromatisierung und die Differenz der Brechungsindices dient der sphärischen Korrektur. Die älteren Silikatgläser boten die für diese Konstruktion erforderlichen Glaspaare, da bei ihnen die Zunahme in n durchweg mit einer Abnahme in  $\nu$  verbunden ist.

Zerstreuungslinsen dieser Art leiden indessen an dem Uebelstande, dass ihren äusseren Oberflächen unerwünscht grosse Krümmungen erteilt werden müssen.

Aus den Gleichungen (3.) des Art. 18 folgt:

$$k+k'=\frac{1}{d}\cdot\frac{1}{\nu-\nu'}\left(\frac{\nu}{n-1}-\frac{\nu'}{n'-1}\right).$$

Indem man:

$$R = \frac{1}{\nu - \nu'} \left( \frac{\nu}{n - 1} - \frac{\nu'}{n' - 1} \right) \quad . \quad . \quad (1.)$$

setzt, kann dafür:

$$k+k'=R\cdot\frac{1}{d} \cdot \cdot \cdot (2.)$$

geschrieben werden. Der kleinste Wert, den die Konstante R bei Beschränkung auf ältere Glaspaare erreichen kann, ist etwa 2,4. Daraus ergeben sich beträchtliche Werte des äusseren Krümmungsmasses k+k', wenn der absolute Betrag der Brennweite d klein wird. Für die Aufhebung der sphärischen Aberration sind dann ungünstige Bedingungen geschaffen.

**53.** Zerstreuungslinsen mit verminderter Aussenkrümmung. Wenn man bei der Konstruktion der achromatischen Zerstreuungslinse auf die Hebung der sphärischen Aberration ganz oder teilweise verzichtet, so kann man die durch die vorstehende Gleichung (1.) definierte Konstante R dadurch verkleinern, dass man die Differenz n'-n der Brechungsindices vermindert 1). Unter Verwendung der neuen optischen Gläser ist es leicht, auf diese Weise Werte von R zu erreichen, die unter 2 liegen. Durch anomale Glaspaare, bei denen zugleich v > v' und n > n' ist 2), lässt sich R sogar unter den Wert 1 bringen. Proportional zu R verkleinert sich das äussere Krümmungsmass der Doppellinse.

Erreicht bei diesem Verfahren die Differenz n'-n nicht ganz den Wert null, so bleibt an der inneren Verkittungsfläche ein kleiner Rest positiver Aberration bestehen. Wird n'-n=0, so verschwindet

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu Art. 50.

<sup>2)</sup> Vgl. Art. 47.

diese innere Aberration vollständig, und das äussere Krümmungsmass der Doppellinse wird gleich dem einer einfachen Linse von gleicher Brennweite. Wird endlich n'-n < 0, so wechselt die innere Aberration ihr Vorzeichen und erhält denselben Charakter wie die Aberration einer negativen Einzellinse. Jedenfalls behält also jetzt die achromatische Zerstreuungslinse einen gewissen Betrag negativer Aberration. Dieser Betrag kann indessen unter den hier geltenden Bedingungen leicht kompensiert werden, indem man dem Objektiv einen entsprechenden Rest positiver Aberration lässt.

Durch diese Ueberlegungen wurde P. Rudolph zu einer von der gewohnten ganz abweichenden Konstruktion der achromatischen Zerstreuungslinsen geführt¹). Der positive und der negative Teil des verkitteten Systems erhalten gleichen oder nur wenig verschiedenen Brechungsindex und das System wird nicht für sich sphärisch korrigiert. Dadurch wird der Vorteil erzielt, dass die für eine bestimmte Brennweite erforderliche Krümmung der äusseren Oberflächen geringer ist als bei dem früheren Verfahren. Dass dabei die innere Aberration (an der Verkittungsfläche) vermindert wird, ist ebenfalls vorteilhaft, und wenn diese Aberration negativ wird, so erleichtert das überdies die Korrektion ausser der Achse.

Es ist nach den vorhergehenden Andeutungen leicht verständlich, dass das Barytcrownglas von hohem Brechungsindex sich in hervorragender Weise für die negative Hauptlinse eignet und stark dispergierendes Silikatcrown ebenso für die positive Korrektionslinse. Doch kann der bezeichnete Zweck durch eine ganze Reihe von Glaspaaren erreicht werden.

Die Firma C. Zeiss führt diese achromatische Zerstreuungslinse für Teleobjektive in den vier Brennweiten: 30, 40, 58, 75 mm aus<sup>2</sup>).

### VI. Fortsetzung.

#### Fernrohre.

**54.** Handfernrohre mit bildumkehrenden Prismen. Wenn man die Vorzüge und Mängel der beiden Konstruktionen, die unter

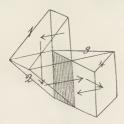
<sup>1)</sup> Engl. Patentschrift Nr. 10000. The Brit. Journ. of Phot. 40. 659. (1893.) D.R.P. 71473.

<sup>2)</sup> Preisverzeichn. über phot. Obj. 1894. S. 30.

der Bezeichnung des holländischen und des terrestrischen Fernrohrs bekannt sind, genauer untersucht, so ergiebt sich folgendes¹). Das holländische Fernrohr ist ein für etwa zwei- bis vierfache Vergrösserung geeignetes Instrument, das sich durch einfachen Bau, geringe Länge und Lichtstärke auszeichnet. Für weitergehende Vergrösserung ist es wegen seines kleinen und dabei ungleichförmig beleuchteten Gesichtsfeldes wenig brauchbar. Das terrestrische Fernrohr hat zwar ein grösseres und von der Mitte bis zum Rande gleichmässig beleuchtetes Gesichtsfeld, ist aber verwickelt gebaut und namentlich unverhältnismässig lang. Es macht daher einen erheblichen Aufwand an Mitteln notwendig und ist zugleich minder geeignet, als Handfernrohr zu dienen. Aus diesen Gründen wird es selten mit weniger als zwölffacher Vergrösserung hergestellt und vorwiegend mit fester Stütze gebraucht.

Die beiden Konstruktionen lassen demnach eine Lücke bestehen: sie liefern kein geeignetes Instrument von etwa vier- bis achtfacher Vergrösserung, wofür gerade ein besonders starkes Bedürfnis vorhanden ist.

Es gelang, diese Lücke dadurch auszufüllen, dass die Aufrichtung des vom Fernrohrobjektiv entworfenen umgekehrten Bildes auf katoptrischem Wege, und zwar durch mehrfache Totalreflexion in Glasprismen, bewirkt wurde. Man kann für diesen Zweck zwei verschiedene Prismensysteme benutzen, von denen das erste in der



Figur 13.

einfachsten Anordnung durch Fig. 13 dargestellt wird. Es enthält vier rechtwinklig gleichschenkelige Prismen: 1, 2, 3, 4, mit quadratischen Kathetenflächen. Ein Lichtstrahl, der senkrecht durch die freie Kathetenfläche von 1 eintritt, erhält nach vier Totalreflexionen an den Hypotenusenflächen in der angedeuteten Weise schliesslich wieder seine ursprüngliche Richtung. Wird also das System so eingeschaltet, dass die optische Achse

des Fernrohrs diesem Strahle entspricht, so bleibt die Sehrichtung ungeändert, was einer natürlichen Forderung entspricht. Zugleich liefert das System von einem ausgedehnten Objekte ein diesem kongruentes, aber umgekehrtes Bild. Denn die Hypotenusenflächen von 1 und 2, sowie die von 3 und 4 bilden je einen Winkelspiegel von 90° Oeffnung, und die beiden Schnittkanten dieser Winkelspiegel sind zu ein-

Vgl. Czapski: Ueber neue Arten von Fernrohren, insbesondere für den Handgebrauch. Berlin, 1895.

ander senkrecht. Jeder für sich liefert ein Bild, das dem Objekt kongruent ist, aber diesem gegenüber eine Drehung von 180° um eine zur Spiegelkante parallele Achse zeigt.

Das zweite Prismensystem kann aus diesem ersten dadurch abgeleitet werden, dass man das Prisma 4 parallel zu sich selbst in die Lücke zwischen 1 und 3 versetzt, wobei die beiden in 4 liegenden Abschnitte des durchgehenden Strahles mitgeführt werden. Zugleich ist die Bezeichnung 4 jetzt in 1 zu verwandeln, indem man die vier Prismen immer in der Reihenfolge zählt, in der sie von dem Lichtstrahl durchlaufen werden.

Das erste Prismensystem soll mit P, das zweite mit Q bezeichnet werden. Ihre einfachste Verwendung besteht darin, dass man P in der durch Fig. 13 dargestellten oder Q in der entsprechenden gedrängten Form in ein astronomisches Fernrohr einschaltet. Dabei kann P aus nur zwei Prismen hergestellt werden, die in der schraffierten quadratischen Fläche aneinander gekittet sind, und auch Q lässt sich in leicht ersichtlicher Weise aus zwei Glaskörpern zusammensetzen. Es ist jedoch zulässig, sowohl P als auch Q zu zerlegen, indem man die Teile durch Parallelverschiebung von einander trennt; nur muss die Verschiebung in der Richtung erfolgen, die der eingezeichnete Strahl an der Trennungsstelle hat. Ausserdem kann man die erforderliche dioptrische Wirkung auch mehr oder weniger den Prismen selbst übertragen, indem man ihren Kathetenflächen sphärische Krümmungen giebt.

 ${f 55.}$  Nebenwirkungen der Prismen. Durch die bildumkehrenden Prismengruppen P und Q wird die sonst geradlinige Achse des Fernrohrs viermal unter rechten Winkeln gebrochen und dadurch in der Sehrichtung um einen gewissen Betrag gekürzt. Ueberdies hat der aus dem vierten Prisma austretende Strahl mit dem in das erste eintretenden zwar gleiche Richtung, ist aber gegen ihn parallel verschoben. Bezeichnet man diese Verschiebung als die Excentricität der Achse, so kann man sagen, dass die Prismen, die das Bild umkehren, ausserdem noch zwei Nebenwirkungen hervorbringen, die den nur aus Linsen zusammengesetzten Fernrohren fremd sind: sie kürzen die Achse in der Sehrichtung und machen die Achse excentrisch.

Die Verkürzung der Achse bietet einen unmittelbar einleuchtenden Vorteil, denn durch sie wird die Länge des astronomischen Fernrohrs um einen gleichen Betrag gekürzt, wenn man das bildumkehrende Prismensystem ganz zwischen Objektiv und Okular einschaltet. Sie kann dabei, ohne Aenderung der Excentricität der Achse, erheblich gesteigert werden. Es genügt zu dem Zwecke, im System P das aus 1 und 2 bestehende Prisma (Fig. 13) von dem aus 3 und 4 gebildeten zu entfernen, oder im System Q das aus 2 und 3 bestehende Prisma von 1 und 4 abzurücken. Im ersten Falle sind zwei, im anderen drei getrennte Glaskörper erforderlich.

Man erhält auf diese Weise zwei Konstruktionen, die in Bezug auf Handlichkeit, Sehfeld und Lichtstärke nichts zu wünschen übrig lassen. Beide sind von dem italienischen Ingenieur Porro erfunden 1), aber später fast ganz in Vergessenheit geraten.

Die Excentricität der Achse kann in den beiden Systemen P und Q vergrössert werden, indem man das erste (oder das vierte) Prisma von den drei übrigen entfernt. Damit ist zugleich eine Verkürzung der Achse in der Sehrichtung, aber auch eine grössere Ausdehnung der Konstruktion senkrecht zur Sehrichtung verbunden. Das abgetrennte Einzelprisma wird zweckmässig mit dem Objektiv, die Gruppe der drei übrigen mit dem Okular in demselben Gehäuse untergebracht. Stellt man das Einzelprisma vor das Objektiv, so kann die Excentricität, theoretisch wenigstens, einen beliebig grossen Betrag erreichen.

Durch die Excentricität der Achse lassen sich zwei von Porro nicht ausgenutzte Vorteile erzielen.

Zunächst ist ohne weiteres ersichtlich, dass die hinreichend gesteigerte Excentricität eine Beobachtung unter Deckung möglich macht.

Wichtiger ist der Umstand, dass man zwei excentrische Instrumente zu einem Doppelfernrohr vereinigen kann, bei dem der Abstand der eintretenden Strahlen von dem der austretenden verschieden ist. Insbesondere kann der Abstand der Okulare gleich dem der beiden Augen des Beobachters, der Objektivabstand aber grösser als dieser gemacht werden. Man gewinnt so ein binokulares Fernrohr mit der stereoskopischen Wirkung, die Helmholtz in seinem Telestereoskop²) dadurch zu erreichen suchte, dass er zwei terrestrische Fernrohre mit je einem Planspiegel und einem Reflexionsprisma ausstattete.

**56.** Feldstecher und Relieffernrohre der Firma C. Zeiss. Die beiden Porroschen Konstruktionen haben sich nicht dauernd

<sup>1)</sup> Die Beschreibung der ersten findet sich in der von Moigno herausgegebenen französischen Wochenschrift Cosmos, Bd. II. S. 222. (1853), die der zweiten (mit sphärischen Prismenflächen) ebendort, Bd. IX. S. 401. (1856).

<sup>2)</sup> Handbuch der physiologischen Optik, 1. Aufl. S. 681, 2. Aufl. S. 831.

eingebürgert und sind so wenig bekannt geworden, dass später wiederholt, unabhängig von Porro, besonders das Prismensystem P in der durch Fig. 13 dargestellten einfachsten Form nacherfunden wurde. Erst die Jenaer optische Werkstätte hat den Prismenfernrohren allgemein Eingang verschafft. Sie verdankt den Erfolg, abgesehen von der Ueberwindung technischer Schwierigkeiten, zwei Umständen. Ihre an der Ausarbeitung der Prismenkonstruktionen beteiligten wissenschaftlichen Mitarbeiter, die übrigens selbst von der Porroschen Erfindung erst nachträglich Kenntnis erhielten 1), bemerkten den in der Excentricität der Achse liegenden Vorteil (Art. 55) und gingen zuerst zu binokularen Instrumenten über. Ausserdem gelang es, durch Mitwirkung der Jenaer Glasschmelzerei, eine Schwierigkeit zu überwinden, die den Prismenfernrohren als solchen eigentümlich ist. Auf dem relativ langen Wege, den das Licht in den prismatischen Glaskörpern zurücklegt, erfährt es nämlich eine ungleich stärkere Absorption als in den bildumkehrenden Linsen des terrestrischen Okulars. Es eignen sich daher zur Herstellung der Prismen nur Glasarten von sehr geringem Absorptionsvermögen für Lichtstrahlen. In der That sind unter den optischen Gläsern, die von der Jenaer Glasschmelzerei regelmässig hergestellt werden, nur zwei hinreichend durchsichtig für Fernrohrprismen, und von diesen beiden ist nur das eine praktisch verwendbar, da das andere nicht frei von störenden Bläschen zu gewinnen ist.

Die Firma C. Zeiss verwendet von den bei Prismenfernrohren möglichen Konstruktionen zwei Typen<sup>2</sup>): für Feldstecher die erste der beiden auf Verkürzung der Achse abzielenden Porroschen Anordnungen mit geringster Excentricität der Achse (Art. 54); für Relieffernrohre, die das Prinzip des Helmholtzschen Tele-

I) Vgl. Czapski, l. c., S. 35. Czapskis Besprechung hat später R. Steinheil zu einer interessanten Mitteilung veranlasst (Vereinsblatt der Deutschen Gesellsch. für Mechanik und Optik. Jahrg. 1896, S. 2): "Unter vielen alten Modellen, welche noch von meinem Grossvater, C. A. Steinheil, herrühren, fand ich vor einigen Tagen ein kleines, sonderbar geformtes Metallkästchen mit zwei gegenüberliegenden runden, seitlich gegeneinander verschobenen Oeffnungen, welches sich bei näherer Untersuchung als ein Umkehrstutzen aus Prismen entpuppte." Es war ein Prismensystem Q in gedrängter Form; "von den beiden Oeffnungen in der Metallfassung dieser Prismen war die eine, mit Gewinde versehene, offenbar für die Aufnahme des Objektivs bestimmt, durch die andere, gegenüberliegende wurde sichtlich das Okular in einer Röhre eingeschoben." R. Steinheil vermutet, "und zwar mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit, dass die Konstruktion in die dreissiger Jahre dieses Jahrhunderts fällt, denn in jener Zeit hat sich C. A. Steinheil sehr viel mit der Konstruktion optischer Apparate beschäftigt, in welchen Prismen eine Hauptrolle spielen."

<sup>2)</sup> Prospekt über Doppelfernrohre, 1897.

stereoskops in praktisch brauchbaren Instrumenten verwirklichen, Anordnungen mit vergrösserter Excentricität der Achse (Art. 55). Die specifische Plastik, d. h. das Verhältnis des Abstandes der beiden Objektivöffnungen zu dem der Okulare ist bei den Feldstechern 1,75—2; bei den Relieffernrohren für den Handgebrauch steigt diese Grösse auf 5—7.

Das erste Relief-Standfernrohr aus der Jenaer Werkstätte wurde auf dem internationalen Psychologenkongress in München (1896) vorgeführt. Der Abstand der beiden Objektive betrug 152 cm; rechnet man also den normalen Augenabstand zu 62 mm, so betrug die specifische Plastik 24—25. Diesen Verhältnissen entsprachen, nach dem Berichte von G. Hirth, die Leistungen des Instrumentes.

57. Steigerung des Auflösungsvermögens und der Lichtstärke von Fernrohrobjektiven. Das Winkelauflösungsvermögen eines Fernrohrs wird durch die lineare Oeffnung seines Objektivs bestimmt. Bezeichnet  $\delta$  den Winkel zwischen zwei feinen Linien oder Punkten, z. B. zwei Sternen, die gerade noch getrennt werden können, so ist:

$$\delta = \frac{\lambda}{b}$$
,

worin b die lineare Oeffnung des Instrumentes und  $\lambda$  die mittlere Wellenlänge des Lichtes bezeichnet 1).

Die Helligkeit des Bildes ist, unter sonst gleichen Umständen, proportional der Grösse:

$$H = Q \cdot b^2$$
, . . . (1.)

wenn Q das Verhältnis der Intensität des durch das Objektiv hindurch gehenden Lichtes zur Intensität des auffallenden Lichtes darstellt.

Daraus ergiebt sich im allgemeinen ohne weiteres die Bedeutung der durch die Jenaer Glasschmelzerei erzielten Fortschritte, soweit sie sich auf die Herstellung homogener und spannungsfreier Glasscheiben von grossem Durchmesser und auf die Einführung sehr durchlässiger Flint- und Crowngläser erstrecken. In letzterer Beziehung sind insbesondere auch die höchst farblosen Barytleichtflinte hervorzuheben.

Bei sehr grossen Objektiven spielt aber das grössere oder geringere Absorptionsvermögen des Glases eine geradezu massgebende Rolle, wie sich ergiebt, wenn man die relative Steigerung der Helligkeit mit wachsendem Durchmesser betrachtet.

<sup>1)</sup> Vgl. Czapski: Winkelmanns Handb. d. Physik II. 1. 271.

Relative Zunahme der Helligkeit. Aus der Gleichung (1.) folgt:

$$\frac{1}{H}\frac{dH}{db} = \frac{2}{b} + \frac{1}{Q}\frac{dQ}{db} \cdot \cdot \cdot (2.)$$

Die Grösse Q hängt von dem durch Reflexion und durch Absorption hervorgerufenen Lichtverluste ab.

Wenn ein Lichtstrahl senkrecht zur Grenzfläche in ein Medium vom Brechungsindex n eintritt, so sinkt seine Intensität infolge der zugleich stattfindenden Reflexion auf einen Bruchteil R des ursprünglichen Betrages, der nach Fresnels Formel:

$$R = \mathbf{I} - \left(\frac{n-\mathbf{I}}{n+\mathbf{I}}\right)^2 \quad . \quad . \quad (3.)$$

berechnet werden kann.

Sinkt ferner die Intensität des Lichtes in einem absorbierenden Medium auf der Wegstrecke a zu dem Bruchteile  $K_a$  und auf der Wegstrecke  $\beta$  zu dem Bruchteile  $K_{\beta}$  herab, so ist:

$$K_{\beta} = K_{\alpha}^{\beta/\alpha}$$
 . . . (4.)

Nun sei ein Objektiv aus zwei Linsen zusammengesetzt, deren Brechungsindices nach (3.) die Werte  $R_1$  und  $R_2$  liefern, während die für eine beliebige Glasdicke  $\alpha$  untersuchte Absorption den Wert  $K_{\alpha}$  ergeben hat. Ist dann  $\beta$  die Glasdicke des Objektivs, so wird:

$$Q = R_1^2 R_2^2 K_{\beta} = R_1^2 R_2^2 K_{\alpha}^{\beta/\alpha} . . . . (5.)$$

Die Objektivdicke  $\beta$  kann zu etwa  $^{1}/_{6}$  bis  $^{1}/_{7}$  des Durchmessers angenommen werden; setzt man also b=6,5  $\beta$  und führt den Wert von Q aus (5.) in (2.) ein, so erhält man:

$$\frac{1}{H}\frac{dH}{db} = \frac{2}{b} + \frac{1}{6.5 a} \log \text{ nat. } K_a \quad . \quad . \quad (6.)$$

Das erste Glied auf der rechten Seite dieser Gleichung ist positiv und nimmt mit wachsendem b ab; das zweite Glied ist von b unabhängig und, da  $K_a < 1$  ist, negativ. Bei kleineren Werten von b ist das positive Glied gross im Vergleich zu dem negativen; hier übt also die Absorption einen weniger ins Gewicht fallenden Einfluss auf die relative Helligkeitszunahme aus. Anders ist es bei sehr grossem b; theoretisch kann hier sogar das positive Glied gleich dem negativen werden, so dass eine weitere Steigerung der Helligkeit durch Vergrösserung des Objektivs gar nicht mehr möglich wäre. Dieser Fall kommt zwar praktisch nicht in Betracht, aber es giebt doch eine gewisse Grenze, bei der die relative Steigerung der Helligkeit so gering wird, dass sie den Aufwand für die weitere Ver-

grösserung des Objektivs nicht mehr lohnt, und diese Grenze wird, wie ersichtlich, durch das von der Absorption herrührende Glied, je nach seinem Betrage, mehr oder weniger herabgesetzt.

Anwendung auf ein Beispiel. Ganz besonders wichtig ist die Durchlässigkeit des Objektivglases, wenn das Fernrohr auch zu photographischen Aufnahmen dienen soll. Daher bieten die Mitteilungen, die H. C. Vogel über das Objektiv des für das Observatorium in Potsdam gebauten grossen Refraktors gemacht hat1), ein sehr geeignetes Beispiel zur Erläuterung. Die besonderen Verhältnisse und früher gemachte Erfahrungen gaben Anlass, das Objektiv für die chemisch wirksamsten Strahlen zu achromatisieren und das grosse Instrument mit einem Leitfernrohr von gleicher Brennweite zu versehen<sup>2</sup>). Steinheil, der die Ausführung der Objektive übernommen hatte, machte den Vorschlag als Glasarten das Leichtflint O. 340 und das Crown O. 203 zu verwenden, die sich auch in grösseren Scheiben fehlerfrei herstellen lassen. Diese beiden Gläser wurden daher zuerst auf ihre Absorption untersucht<sup>3</sup>). Die Ergebnisse, soweit sie hier unmittelbar in Betracht kommen, sind in der folgenden Zusammenstellung enthalten:

Werte von  $K_{\alpha}$  für  $\alpha = 10$  cm.

	O. 340	O. 203
Bei sichtbaren Strahlen	0,84	0,85
Bei photographischen Strahlen	0,615	0,692

Setzt man hiernach in die Gleichung (6.) die Werte 0,84 und 0,65 ein, so erhält man

für sichtbare Strahlen: 
$$\frac{1}{H}\frac{dH}{db} = \frac{2}{b} - 0,0027$$
. . . (7a.)

für photograph. Strahlen: 
$$\frac{1}{H} \frac{dH}{db} = \frac{2}{b}$$
 — 0,0066 . . . (7b.)

Die rechte Seite der Gleichung (7a) verschwindet für etwa  $b=7.5\,\mathrm{m}$  und die der Gleichung (7b) für etwa  $b=3\,\mathrm{m}$ . Die Grenze der optischen Lichtstärke würde also erst bei einem Objektiv von 7,5 m erreicht werden, die der chemischen Lichtstärke dagegen schon bei einem Objektiv von 3 m. An diesen nur theoretisch zu nehmenden Zahlen tritt doch die Bedeutung der Lichtabsorption für grosse Objektive gut hervor.

<sup>1)</sup> Math. u. naturw. Mitteil. der Berl. Akad. 1896, Heft IX, S. 623.

<sup>2)</sup> Vgl. Art. 60.

<sup>3)</sup> Vgl. Art. 25.

Hiernach wurde die Oeffnung des zu konstruierenden Objektivs auf 80 cm festgesetzt, womit es das grösste in Europa wurde. Das mit dem Hauptinstrument zu verbindende Leitfernrohr erhielt 50 cm Oeffnung, und die gemeinsame Brennweite beider wurde auf 12 m bemessen. Das Verhältnis der Oeffnung zur Brennweite wird also im ersten Falle 1/15 und im zweiten 1/25. Setzt man in der Gleichung (7b), die hier in Betracht kommt, b=80 cm, so folgt:

$$\frac{1}{H}\frac{dH}{db}$$
 = 0,0184 cm<sup>-1</sup>,

d. h. die relative Zunahme der Helligkeit beträgt nur noch 1,84 %0, wenn die Objektivgrösse von 80 auf 81 cm gesteigert wird. Eine Steigerung von 80 auf 100 cm würde also die Helligkeit sicher um weniger als 40 %0 vermehren und sich daher nicht mehr lohnen.

Hilfstafel zur Berechnung der Lichtstärke von Objektiven verschiedener Grösse. In der Voraussetzung, dass die Gläser O. 340 und O. 203 oder ihnen ähnliche noch öfter zur Herstellung von Objektiven Verwendung finden werden, hat Vogel die folgende praktische Tafel berechnet.

β	Кβ.100		Q·100	
in cm	Sichtbare Strahlen	Phot. Strahlen	Sichtbare Strahlen	Phot. Strahlen
4	93	84	77	69
4 6 8	90	77	75	63
8	87	7 I	72	58
10	84	65	70	53
I 2	82	60	67	49
14	79	55	65	45
16	76	50	63	41
18	74	46	61	38
20	71	43	59	35
22	69	39	57	32
24	67	36	55	29
26	65	33	53	27
28	62	30	52	25
30	60	28	50	23
32	58	25	48	21
	56	23	47	19
34 36	55	2 I	45	18
38	53	20	44	16
40	51	18	42	15

Mit Hilfe dieser Tafel lässt sich die Grösse H nach der Gleichung (1.) für ein Objektiv von gegebener Oeffnung berechnen, indem man für die Dicke  $\beta$  des Objektivs  $^1/_6$  bis  $^1/_7$  des Durchmessers b annimmt. Die Werte  $K_\beta$  sind nach der Gleichung (4.) aus  $K_\alpha$  berechnet, dessen Mittelwert, für  $a=10\,\mathrm{cm}$ , bei sichtbaren Strahlen 0,845 und bei photographischen Strahlen 0,653 ist. Die

Werte Q ergeben sich aus der Gleichung (5), nachdem man aus (3.) die Grösse  $R_1$  für O. 340 und  $R_2$  für O. 203 berechnet hat. Bei der Berechnung von  $R_1$  ist für sichtbare Strahlen der Brechungsindex  $n_{b_1}=1,583$  und für die chemisch wirksamen Strahlen der Index  $n_h=1,601$  zu Grunde gelegt, bei der Berechnung von  $R_2$  ebenso  $n_{b_1}=1,521$  und  $n_h=1,532$ . Die Wellenlänge für  $b_1$  ist 0,518  $\mu$  und die für h ist 0,410  $\mu$ .

58. Glaspaare für Objektive aus zwei verkitteten Linsen. Bei einem Objektiv aus zwei nicht verkitteten Linsen stehen vier Krümmungsradien zur Verfügung; dadurch wird es möglich, eine vorgeschriebene Brennweite zu erreichen, zu achromatisieren, die sphärische Aberration in der Achse aufzuheben und endlich die Sinusbedingung zu erfüllen, wodurch bei nicht zu schwacher Vergrösserung auch die Aberration ausser der Achse hinreichend aufgehoben wird 1). Damit ist den Anforderungen genügt, die im allgemeinen bei jedem guten Fernrohrobjektiv zu stellen sind. Am Schlusse einer Arbeit von Moser über astronomische Objektive 2) sind die Ausdrücke für die vier Krümmungsradien aufgestellt, die aus den angegebenen Forderungen hervorgehen.

Fügt man nun für kleinere Objektive, etwa bis zu 50 mm Oeffnung, noch die weitere Forderung hinzu, dass die beiden Linsen verkittet werden sollen, so stehen nur drei Krümmungsradien zur Verfügung, und man kann die Frage aufwerfen, aus welchen Glaspaaren sich dann noch Objektive der bezeichneten Art konstruieren lassen.

Die von H. Harting durchgeführte rechnerische Untersuchung dieser Frage<sup>8</sup>), führt zu dem Ergebnisse, dass mit den bis zum Jahre 1884 der Optik zur Verfügung gestellten Glasarten verkittete Fernrohrobjektive aus zwei Linsen nicht so hergestellt werden können, dass, ausser Achromasie und Aufhebung der sphärischen Aberration in der Achse, auch noch die strenge Erfüllung der Sinusbedingung erreicht ist. Bei allen Paaren von Crown- und Flintglas ist die Dispersion des Crowns zu hoch, die des Flints zu niedrig im Verhältnis zum Brechungsindex. Es bleiben daher in den zur Achse geneigten Strahlenbüscheln mehr oder weniger grosse Aberrationen bestehen.

Freilich giebt es ältere Glaspaare, bei denen dieser Aberrationsrest praktisch aus dem einfachen Grunde keine Bedeutung mehr hat,

I) Vgl. Czapski, Winkelmanns Handb. d. Phys. II. 1. 270.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenkunde. 7. 225. (1887.)

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenkunde. 18, 357. (1898.)

weil er neben den anderen, ebenso unvermeidlichen Bildfehlern nicht mehr wahrgenommen wird. Dies trifft z. B. bei dem folgenden Objektiv (Crown voraus) zu, das einen bisher sehr gebräuchlichen Typus darstellt:

Crown O. 40 1,5166  
Flint O. 167 1,6169  

$$r_1 = +0.4117; r_2 = -0.4155; r_3 = +47.62;$$
  
 $\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_3} = 2.41.$ 

Die für die drei Krümmungsradien der Linsen angegebenen Masszahlen beziehen sich auf die Brennweite als Einheit. Die am Schlusse beigefügte Differenz stellt das sogenannte äussere Krümmungsmass des Objektivs dar.

Im Gegensatz hierzu gestatten die neuen Jenaer Gläser eine strenge oder annähernd strenge Erfüllung der Sinusbedingung, und zwar auf zwei Wegen.

Einmal durch Verbindung eines Silikatflints vom Brechungsindex 1,64 bis 1,65 mit einem Borosilikatcrown vom Brechungsindex 1,50 bis 1,51 und von geringerer Dispersion als die älteren Crowngläser; z. B.

Flint (voraus) O. 102 1,6485  
Borosilikaterown O. 144 1,5100  
$$r_1 = +0,4234; r_2 = +0,2446; r_3 = -14,71;$$
 
$$\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_3} = 2,43.$$

Hier ist die Sinusbedingung streng erfüllt, doch hat das äussere Krümmungsmass einen noch etwas grösseren Betrag als bei dem vorhergehenden Objektiv, was für die Hebung der sphärischen Aberration auf der Achse nicht vorteilhaft ist.

Eine zweite Lösung der Aufgabe ist möglich durch Verbindung eines Bariumsilikaterowns vom Brechungsindex 1,57 bis 1,59 mit einem Flint, dessen Index nur wenig höher zu sein braucht; z. B.

Barytcrown (voraus) 
$$n_D$$
  
Barytflint  $1,5899$   
 $r_1 = 0,6473$ ;  $r_2 = -0,3059$ ;  $r_3 = -3,175$ ;  $\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_3} = 1,86$ .

Bei diesem Objektiv ist die Sinusbedingung fast genau erfüllt, ausserdem aber auch das äussere Krümmungsmass bedeutend verkleinert, wodurch die Zonen der sphärischen Aberration auf der Achse vermindert sind. Man kann daher dem Objektiv ein wesentlich grösseres Oeffnungsverhältnis erteilen¹), als es bei Crown und Flint von sehr verschiedenem Brechungsindex möglich ist.

Die Lösung der hier ins Auge gefassten besonderen Aufgabe der Fernrohroptik ist demnach durch die neuen Schmelzungen der Jenaer Glashütte erheblich gefördert.

59. Astigmatismus und Bildwölbung bei astronomischen Fernrohrobjektiven. Die Frage, ob sich der Fehler der astigmatischen Bildwölbung bei astronomischen Objektiven durch passende Auswahl unter den vorhandenen optischen Gläsern wesentlich verkleinern lasse, hat H. Harting auf Grund algebraischer Näherungsformeln erörtert <sup>2</sup>). Diese Formeln beruhen auf folgenden drei Voraussetzungen: die das Objektiv zusammensetzenden Linsen sind unendlich dünn; die Hauptstrahlen der von unendlich fernen Punkten ausgehenden und schief einfallenden Büschel gehen durch den Scheitel des Objektivs; die Winkel dieser Hauptstrahlen mit der optischen Achse sind nicht grösser als etwa fünf Grad.

Unter diesen Voraussetzungen ergiebt sich zunächst, dass die astigmatische Differenz, d. h. die Entfernung der beiden astigmatischen Bildstriche auf dem Hauptstrahl³), gemessen mit der Brennweite, gleich ist dem Quadrate des Winkels, den der Hauptstrahl mit der optischen Achse bildet. Für eine Neigung von 5° ergiebt sich also ein Betrag von etwa ³/4 Prozent der Brennweite.

Da dieser Betrag unter den angegebenen Voraussetzungen unabänderlich ist, so bleibt zu untersuchen, ob es etwa möglich wäre, die beiden astigmatischen Bildflächen symmetrisch zu der im Brennpunkte auf der optischen Achse senkrechten Ebene zu legen. Falls auch das unmöglich sein sollte, liesse sich eine Verbesserung nur noch dadurch erzielen, dass die beiden Bildflächen nach der Brennpunktsebene hin etwas gestreckt würden.

Geht man von einem zweiteiligen Objektiv aus, so zeigt sich, dass die beiden Anordnungen: Crown voraus und Flint voraus, unter sonst gleichen Umständen, keinen Unterschied in den beiden astigmatischen Bildflächen aufweisen. Auch die Zerlegung einer Linse in

<sup>1)</sup> Vgl. Czapski l. c. 271.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk. 19. 138. (1899.)

<sup>3)</sup> Vgl. Art. 46.

mehrere bleibt ohne Einfluss. Erst durch die Einführung von mehr als zwei Glasarten liesse sich die Bildwölbung abändern.

Nach dieser allgemeineren Voruntersuchung beschränkt sich Harting auf Objektive die aus nur zwei Glasarten hergestellt sind. Von diesen sei das Crown durch die Grössen n,  $\nu$  und das Flint durch n',  $\nu'$  gekennzeichnet, wobei  $\nu > \nu'$  vorausgesetzt wird. Sind dann  $\varrho_s$  und  $\varrho_t$  die reciproken Werte der mit der Brennweite des Objektivs gemessenen Krümmungsradien der beiden Bildflächen im sagittalen und im tangentialen Hauptschnitt, so ist:

$$\begin{cases}
\varrho_s = \mathbf{1} + \sigma \\
\varrho_t = 3 + \sigma,
\end{cases}$$
 (1.)

wenn man

$$\sigma = \frac{\nu}{\nu - \nu'} \left( \frac{1}{n} - \frac{1}{n'} \right) + \frac{1}{n'} \quad . \quad . \quad (2.)$$

setzt. Beide Flächen wenden ihre konkave Seite dem Objektiv zu, wenn  $\varrho_s$  und  $\varrho_t$  positiv sind.

Nun bleibt bei allen überhaupt in Betracht kommenden Glaspaaren die Grösse  $\sigma$  positiv. Es ist daher nicht möglich, die Symmetrie der beiden Bildflächen zu erreichen, denn dazu wäre der Wert  $\sigma = -2$  erforderlich, der  $\varrho_s = -1$  und  $\varrho_t = +1$  liefert.

Ferner würde eine merkliche Streckung der Bildflächen, durch Verkleinerung von  $\sigma$ , sich nur durch Einführung eines sogenannten anomalen Glaspaares¹) erzielen lassen, bei dem zugleich n > n' und  $\nu > \nu'$  ist. Es wird dann das erste Glied in dem Ausdrucke für  $\sigma$  negativ, und sein absoluter Betrag könnte durch Verkleinerung der Differenz  $\nu - \nu'$  gesteigert werden. Dieser Steigerung wird indessen durch die Anforderungen für die sphärische und chromatische Korrektur eine Grenze gesetzt.

Es lässt sich also durch Auswahl der Glasarten ein erheblicher Fortschritt in der anastigmatischen Bildebenung nicht erreichen.

60. Chromatische Aberrationen bei Objektiven von grosser Brennweite. Das sekundäre Spektrum eines Fernrohrobjektivs kann mit gesteigerter Brennweite eine ganz erhebliche Ausdehnung erreichen. Ein zur Erläuterung sehr geeignetes Beispiel bietet das grosse Instrument der Licksternwarte, dessen sekundäres Spektrum nach den von J. Keeler veröffentlichten Messungen<sup>2</sup>) durch die in

<sup>1)</sup> Vgl. Art. 47.

<sup>2)</sup> Mitgeteilt von D. Taylor: Improvements in compound object-glasses for Telescopes p. 7. (1893.)

der folgenden Tabelle angegebenen Streuweiten der chromatischen Brennpunkte gekennzeichnet ist.

Strahl	Wellenlänge	Lage des Brennpunktes
B	0,6867 μ	0,0 mm
C	0,6563	- 6,1
D	0,5893	- 11,4
F	0,4862	- 0,0
G'	0,434 I	+ 36,8
h	0,4102	+ 170,1

Wie man sieht, ist das Objektiv durch Vereinigung der beiden Brennpunkte der Farben B und F, also für visuelle Strahlen, achromatisiert. Auf diesen Doppelpunkt ist die Lage der übrigen Brennpunkte bezogen, und zwar ist ihre Entfernuug von ihm als positiv oder negativ betrachtet, je nach dem sie dahinter oder davor liegen. Die Brennweite des Objektivs beträgt fast 17,4 m.

Die kleinste chromatische Brennweite ist in der Tabelle nicht mit aufgeführt; sie fällt einem grünen Strahl zu, dessen Brennpunkt — 11,9 mm von dem bezeichneten Nullpunkte entfernt ist. Das gemessene sekundäre Spektrum hat also eine Längenausdehnung von 82 mm. Die aus den Zahlen der Tabelle hervorgehende Brennweitenkurve<sup>1</sup>) hat die für ältere optische Glasarten typische Form.

Der visuelle Brennpunkt des Objektivs entsteht an der Vereinigungsstelle von komplementären roten und grünen Strahlen bei  $-5.1\,$  mm. Der grössere Teil der übrigen Strahlen ist nicht dem Zwecke der optischen Abbildung dienstbar gemacht, sondern ruft im Gegenteil Verundeutlichung des Bildes hervor.

Die photographisch wirksamen Strahlen haben einen unscharfen Brennpunkt etwa in der Entfernung +41,9 mm von dem angegebenen Nullpunkte. Demnach beträgt die Entfernung vom optischen bis zum photographischen Brennpunkte etwa 47 mm. Die unvollkommene Achromatisierung des Objektivs für chemisch wirksame Strahlen macht sich in unangenehmer Weise bemerkbar, wenn das Fernrohr für photographische Aufnahmen oder zu spektrographischen Beobachtungen im oberen Teile des Spektrums benutzt werden soll. Eine vor das Objektiv gesetzte Korrektionslinse bringt zwar eine bessere Vereinigung der aktinischen Strahlen hervor, kürzt aber auch seine Brennweite nicht unerheblich.

Ueber das sekundäre Spektrum des Potsdamer Refraktors von 29,8 cm Oeffnung und des Wiener Refraktors von 67,5 cm Oeffnung

<sup>1)</sup> Vgl. Art. 19.

hat H. C. Vogel Untersuchungen veröffentlicht<sup>1</sup>), deren Ergebnisse, soweit sie hier in Betracht kommen, in der folgenden Uebersicht zusammengestellt sind. Das Potsdamer Instrument ist durch Vereini-

Potsdamer	Refraktor	Wiener Refraktor		
Wellenlänge	Lage d.Brennp.	Wellenlänge	Lage d.Brennp.	
0,690 µ 0,610 0,530 0,486 0,470 0,430 0,410	+ 4,2 mm +  0,3 - 1,7 0,0 + 1,6 + 9,2 + 16,7	0,690 µ 0,610 0,570 0,486 0,470 0,430 0,410	+ 2,1 mm - 6,7 - 7,8 0,0 + 4,4 + 20,7 + 31,1	

gung des Strahles F mit einem Strahle in der Nähe von D achromatisiert, bei dem Wiener Objektiv ist der Strahl F mit einem Strahle in der Nähe von C vereinigt. Versuche, durch Einführung von Korrektionslihsen in den Strahlenweg eine bessere Vereinigung der chemisch wirksamsten Strahlen mit den optischen zu erzielen, haben anscheinend nicht zu einem befriedigenden Resultate geführt.

Diese Erfahrungen haben dazu gedrängt, das Objektiv des später gebauten grossen Potsdamer Refraktors von 80 cm Oeffnung und 12 m Brennweite<sup>2</sup>), der zu photographischen Aufnahmen dienen sollte, für die chemisch wirksamsten Strahlen zu achromatisieren. Es war anfangs geplant, an diesem grossen Fernrohr eine Einrichtung zu treffen, um ein Linsensystem, durch das eine bessere Vereinigung der optischen und chemischen Strahlen hervorgebracht werden sollte, nach Belieben ein- und ausschalten zu können. Es wäre dazu jedoch ein System von drei Linsen erforderlich gewesen, die, um ein einigermassen grosses Gesichtsfeld zu erzielen, nicht unter 30-40 cm Durchmesser genommen werden konnten. Der Plan wurde wegen der nicht unerheblichen Kosten und aus anderen Bedenken aufgegeben und das grosse Objektiv nur durch eine kleine, in geringer Entfernung vom Brennpunkte befindliche Doppellinse nach der von Christie angegebenen Konstruktion, unter Verzichtleistung auf ein grösseres Gesichtsfeld, korrigiert. Diese Korrektionslinse wird bei spektralanalytischen Beobachtungen im unteren Teile des Spektrums benutzt.

Da das grosse Objektiv unter diesen Umständen zu unmittelbarer Beobachtung nur in sehr beschränktem Masse gebraucht werden

<sup>1)</sup> Monatsber. der Berl. Akademie 1880: 438, und Publ. d. astrophys. Obs. zu Potsdam IV. 1. 4. Auch: Ber. d. Berl. Ak. 1896: 1221; ebenfalls: Mathem. u. naturw. Mitt. 1896. 625.

<sup>2)</sup> Vgl. Art. 57.

kann, so erhielt es ein Leitfernrohr von 50 cm Oeffnung und 12 m Brennweite. Mit diesen Abmessungen stellt das Leitfernrohr für sich allein ein sehr wirksames Beobachtungsinstrument dar und übertrifft alle vorher in Deutschland gebauten Instrumente.

Aus den vorstehenden Angaben wird ersichtlich, dass die Hebung des sekundären Spektrums eine dringende Aufgabe der Fernrohroptik ist.

Weiterhin würde die Farbenreinheit des optischen Bildes dann noch durch die Beseitigung des chromatischen Restes der sphärischen Aberration erhöht werden können.

Ueber bisher vorliegende Versuche, diese beiden Aufgaben zu lösen, soll in den nächstfolgenden Artikeln berichtet werden.

**61.** Hebung des sekundären Spektrums in einem zweiteiligen Objektiv durch Phosphatcrown und Boratflint. Die beiden Gläser S. 30 und S. 8, die in dem Verzeichnisse des Art. 17 die laufenden Nummern 3 und 24 tragen, eignen sich, wie früher gezeigt ist, in hervorragendem Masse zu gegenseitiger Achromatisierung in einem zweiteiligen Objektiv. Wenn man die Brennpunkte für die Strahlen C und F auf der Achse vereinigt und den Brennpunkt D als Nullpunkt benutzt, so findet man theoretisch für das Objektiv die folgenden Reste der chromatischen Abweichung, ausgedrückt in Millimetern für ein Meter Brennweite 1):

Die Farbenzerstreuung ist also von A' bis F fast ganz aufgehoben und wird erst über F hinaus merklich, bleibt aber auch hier relativ sehr gering. Ein Blick auf die Brennweitenkurve, Fig. 1. (2), lässt diesen Charakter des tertiären Spektrums bequem erkennen.

Für dasselbe Paar von Gläsern hat Czapski die Reste der chromatischen Aberration unter der Voraussetzung berechnet, dass man den Scheitelpunkt der Brennweitenkurve auf die Wellenlänge  $\lambda_0 = 0.55~\mu$  verlegt²). Man erhält hier, wieder in Millimetern für ein Meter Brennweite, die folgenden Beträge³):

λ ==	0,77	0,73	0,69	0,65	0,61	0,57	0,55	0,53	0,49	0,45	0,41 μ
	— o,o4	<u> </u>	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	+ 0,01	+ 0,04	+ 0,21	+0,79

<sup>1)</sup> Vgl. Art. 19.

<sup>2)</sup> Vgl. Art. 20.

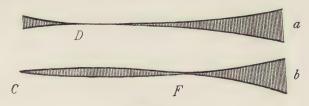
<sup>3)</sup> Winkelmanns Handb. d. Phys. II. 1. 146.

Hier erscheint die chromatische Abweichung von  $\lambda = 0.77~\mu$  bis  $\lambda = 0.49~\mu$ , also etwa von A' bis F, noch etwas vollkommener aufgehoben als bei der ersten Art der Achromatisierung, ohne dass im übrigen der wesentliche Charakter der Brennweitenkurve sich ändert.

Prüfung von Objektiven aus S. 30 und S. 8. Zwei nach Rechnungen von Czapski aus dem bezeichneten Phosphatcrown und Boratflint in der optischen Werkstatt von C. Bamberg (Berlin) hergestellte Objektive hat H. C. Vogel nach einer von ihm angegebenen Methode auf die wirklich erreichte Achromatisierung geprüft. Die durch Schärfe ausgezeichnete Methode ist folgende<sup>1</sup>).

Stellt man das Okular des auf einen Stern gerichteten astronomischen Fernrohrs so ein, dass der Stern ein möglichst kleines Bild zeigt, und bringt dann hinter dem Okular einen Prismensatz mit gerader Durchsicht an, so wird das Sternbild in ein Spektrum ausgezogen, das durchaus nicht linear ist. Es erscheint vielmehr als ein verwaschenes Band, das an einer oder an zwei Stellen eingeschnürt ist und nach dem violetten Ende hin sich stark verbreitert. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in der unvollkommenen Achromasie des Objektivs.

Es sei z. B. das Objektiv aus dem Crown O. 60 und dem Flint O. 103 hergestellt, so dass ihm ein sekundäres Spektrum mit der durch Fig. 1. (1) dargestellten Brennweitenkurve zukommt. Das Okular werde zunächst auf den etwas oberhalb D liegenden Teil des Spektrums eingestellt, dem die kleinste Brennweite zufällt. Das Spektrum wird dann eine in der Nähe von D liegende Einschnürung aufweisen und sich von da aus nach beiden Seiten verbreitern, da alle anderen Strahlen eine grössere Vereinigungsweite haben. Sein Umriss wird also etwa die durch Fig. 14 a dargestellte Form zeigen.



Figur 14.

Vergrössert man hierauf den Okularauszug, so lässt sich ein Punkt erreichen, bei dem das Spektrum eine Einschnürung bei C und eine zweite bei F aufweist, also den durch Fig. 14b wieder-

<sup>1)</sup> Monatsber. der Berl. Akadem. 1880. 433.

gegebenen Umriss zeigt, da die Strahlen C und F sich in ein und demselben Punkte der Achse vereinigen.

In dieser Weise kann man nach und nach auf die im Spektrum des Sternes wahrnehmbaren Linien einstellen; die dabei erforderlichen Verschiebungen des Okulars in der Richtung der optischen Achse geben unmittelbar die Entfernungen der chromatischen Brennpunkte von einander an. Die graphische Darstellung dieser Beobachtungen, mit den Wellenlängen als Abscissen, liefert empirische Brennweitenkurven, die den theoretisch gefundenen genau vergleichbar sind und Rechenschaft darüber geben, inwieweit die nach den Brechungsverhältnissen der angewandten Glasarten zu erwartende Achromasie in einem Objektiv wirklich erreicht ist.

Diese Art der Prüfung hat Vogel zuerst auf vier Objektive von Schröder, Grubb, Fraunhofer, Steinheil, unter Benutzung des Sirius, angewandt, wobei sich sekundäre Spektra von grosser Ausdehnung ergeben haben. Die Strahlenvereinigung ist bei den vier Objektiven in wesentlich verschiedener Weise vorgenommen; gleichwohl zeigen sie in der Streuweite der Brennpunkte für die optisch wichtigsten Strahlen, etwa von C bis F, keine erheblichen Unterschiede. Zieht man aber die Entfernung des Brennpunktes G von F in Betracht, so erscheint das Fraunhofersche Objektiv den drei anderen deutlich überlegen. Da es sich demnach zum Vergleiche mit Objektiven, die vollkommener achromatisiert sind, am besten eignet, so seien hier die an ihm gefundenen Aberrationen mitgeteilt:

Fraunhofersches Fernrohr der Berliner Sternwarte. Objektivöffnung: 24,3 cm; Brennweite: 433,1 cm.

Strahl	λ	Okularauszug	Aberr. f. 1 m Brennw.
C D b F G' h H	0,690 $\mu$ 0,656 0,590 0,517 0,486 0,459 0,434 0,410 0,397	- 0,8 mm - 1,3 - 2,8 - 1,2 0 + 1,8 + 4,0 + 8,5 + 15,7	- 0,19 mm - 0,30 - 0,65 - 0,28 0 + 0,42 + 0,92 + 1,96 + 3,62

Das Minimum der Brennweite fällt fast genau in D; der rote Strahl C ist mit einem grünen Strahl von etwa 0,525  $\mu$  Wellenlänge (über E) vereinigt. Die chromatischen Aberrationen sind auf den Brennpunkt F als Nullpunkt bezogen.

Dieselbe Prüfungsmethode hat dann später Vogel u. a. auch auf die erwähnten zwei Objektive angewandt, die aus den Gläsern

S. 30 und S. 8, zunächst zu Versuchszwecken, hergestellt waren 1). Czapski hat zuerst darauf hingewiesen 2), dass bei vollkommener achromatisierten kleineren Objektiven der chromatische Fehler des Auges und des Okulars das Prüfungsergebnis wesentlich beeinflussen könne. Er schlägt vor, mit dem Okular und Prismensatz für sich die scheinbare chromatische Abweichung an dem von einem Quecksilbertröpfehen reflektierten Sonnenbildehen zu messen und von den Messungen am Objektiv abzuziehen.

Die beiden Probeobjektive hatten folgende Abmessungen:

Objektiv I: Oeffnung 13,4 cm; Brennweite 197,3 cm. Objektiv II: " 17,6 " " 250,0 "

Die von Vogel gefundenen Aberrationsreste sind in der folgenden Tabelle mit den Beträgen zusammengestellt, die man aus den oben mitgeteilten Messungen an dem Fraunhoferschen Objektiv durch Interpolation für die gleichen Wellenlängen erhält.

	Chromatische Aberr. für Im Brennweite			
λ	I.	II.	Fraunhofer	
0,710 $\mu$ 0,650 0,590 0,530 0,470 0,410	- 0,05 mm + 0,05 0,00 - 0,06 + 0,15 + 1,10	- 0,02 mm + 0,05 0,00 - 0,10 + 0,05 + 0,40	+ 0,67 mm + 0,23 0,00 + 0,24 + 0,86 + 2,60	

In seiner Besprechung hebt Vogel den aus diesen Zahlen ersichtlichen ausserordentlichen Fortschritt in der Achromatisierung und dessen Bedeutung für spektrographische Beobachtungen hervor. Bei den grossen Instrumenten der Gegenwart sei es, infolge der grossen Streuweite der Brennpunkte für verschiedene Farben, unmöglich, einen Gesamtüberblick über ein Spektrum zu erlangen.

Wenn man das empirisch bestimmte tertiäre Spektrum mit dem theoretisch gefundenen<sup>3</sup>) vergleicht, so findet man in Bezug auf den wesentlichen Charakter der Brennweitenkurven sowie in Bezug auf die Grössenordnung der Aberrationsreste befriedigende Uebereinstimmung. Dabei ist zu bemerken, dass Vogel dem oben erwähnten, von Czapski hervorgehobenen Umstande Rechnung getragen hat<sup>4</sup>).

I) Vierteljahrsschr. d. astron. Ges. 22. 142. (1888.) Referat; Zeitschr. f. Instrumentenk. 8. 246. (1888.)

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk, 8, 247. (1888.)

<sup>3)</sup> Vgl. p. 132.

<sup>4)</sup> Eine von Ch. S. Hastings veröffentlichte Methode zur Berechnung des sekundären Spektrums von Fernrohrobjektiven sowie die Verwendung eines aus den Gläsern S. 30

**62.** Schwierigkeiten bei der Verwendung von Phosphat- und Boratgläsern. Bei dem Versuche, neue Glasarten von vorteilhaften optischen Eigenschaften, wie sie namentlich den Phosphat- und Boratgläsern eigentümlich sind, zur Vervollkommnung der Fernrohrobjektive zu verwerten, stösst man auf verschiedene Schwierigkeiten 1).

Das Objektiv des astronomischen Fernrohrs erfordert Glasscheiben von grösserem Durchmesser. An dieser Forderung kann die Verwendung einer Glasart scheitern, die sich für andere optische Instrumente ohne Schwierigkeit benutzen lässt.

Es kommt hinzu, dass Gläser von wesentlich neuer Zusammensetzung auch ihre besonderen mechanischen Eigenschaften besitzen und daher in der Regel die Bearbeitung nach den herkömmlichen Methoden der optischen Werkstätten nicht gestatten.

Auch die sonst ausreichende Kühlung versagt bei den neuen optischen Gläsern. Spannungen, die bei den gewöhnlichen Silikatgläsern ohne Bedeutung sind, bilden bei Phosphaten und Boraten schon ein ernstes Hindernis, und dabei ist die Neigung, beim Erstarren Spannungen anzunehmen, grösser als bei den Silikaten. Es leuchtet ein, wie sehr dadurch die Herstellung grosser Objektive erschwert wird.

Es ist möglich gewesen, die genannten Schwierigkeiten schliesslich in befriedigender Weise zu heben. Doch bleibt eine weitere unzertrennlich mit der chemischen Zusammensetzung des Glases verbunden: es ist die grössere oder geringere Angreifbarkeit durch Wasser. Gerade unter den Phosphat- und Boratgläsern sind manche, deren Widerstandsfähigkeit nicht so gross ist, dass ihre Oberfläche dauernd feuchter Luft ausgesetzt werden darf.

63. Hebung des sekundären Spektrums in einem zweiteiligen Objektiv durch Anwendung neuer Gläser. Nach den am Schlusse des vorhergehenden Artikels gemachten Bemerkungen erscheint es begreiflich, dass die Versuche, noch weitere neue Glasflüsse für Fernrohrobjektive zu gewinnen, die mit günstigen Brechungsverhältnissen zugleich vorteilhafte mechanische und chemische Eigenschaften verbinden, bis in die jüngste Zeit fortgesetzt sind. Der Erfolg dieser Bemühungen ist aus dem Berichte<sup>2</sup>) von M. Wolf über ein in

und S. 8 hergestellten Objektivs von nur 6,7 cm Oeffnung zur Probe auf die Rechnung hat Czapski einer eingehenden Kritik unterzogen. Vgl. Zeitschr. f. Instrumentenk, 9, 250. (1889.)

<sup>1)</sup> Vgl. Czapski: The Jena Glass; The Observatory, June 1889.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk. 19. 1. (1899.)

der optischen Werkstätte von C. Zeiss nach Rechnungen von M. Pauly hergestelltes Objektiv ersichtlich, das auf dem astrophysikalischen Observatorium in Heidelberg geprüft wurde. Die optischen Eigenschaften der zu dem zweilinsigen Objektiv verwandten Glasarten sind nicht mitgeteilt; der Bericht erstrekt sich nur auf die Ergebnisse der Prüfung.

Das Probeobjektiv hatte einen freien Durchmesser von 21,2 cm und seine Brennweite betrug 44,5 cm; demnach war sein Oeffnungsverhältnis 1/21. Es zeigte sehr geringe Absorption für optische Strahlen.

Die chromatischen Abweichungen auf der Achse wurden nach der im Artikel 61 angegebenen Methode von Vogel, unter Benutzung der Sterne  $\alpha$  Herculis,  $\alpha$  Aquilae und  $\alpha$  Lyrae, ermittelt. Dabei ergaben sich die in der folgenden Tabelle unter der Ueberschrift Pauly verzeichneten Strecken, die für ein Meter Brennweite berechnet sind. Als Nullpunkt ist der Brennpunkt des Strahles

	Chromatische Aberr. für I m Brennweite			
λ	Pauly	Fraunhofer		
0,690 μ 0,660 0,590 0,520 0,486 0,434 0,410	+ 0,02 mm - 0,02 - 0,03 0,00 0,00 + 0,53 + 1,16	- 0,19 mm - 0,30 - 0,65 - 0,28 0,00 + 0,92 + 1,96		

F gewählt. Von den Objektiven, die Wolf zum Vergleiche heranzieht, ist hier nur das Fraunhofersche der Berliner Sternwarte beibehalten, das sich aus dem bereits früher angedeuteten Grunde am besten zum Vergleiche eignet. Die chromatische Abweichung des Auges hat Wolf absichtlich nicht von den Messungen abgezogen.

Die vorstehenden Zahlen liefern bei graphischer Darstellung mit den Wellenlängen als Abscissen eine Kurve, die zeigt, dass das sekundäre Spektrum bis über die Linie F hinaus nahezu vollständig beseitigt ist. Wie Wolf bemerkt, ist das Objektiv mit den früheren "gar nicht mehr vergleichbar; es überflügelt sie soweit, dass praktisch bei ihm alle visuellen Strahlen in eine Ebene zusammenfallen." Der noch vorhandene Rest von chromatischer Aberration für optische Strahlen "lässt sich nur mit starker Vergrösserung und grosser Sorgfalt" "überhaupt messen".

Die praktische Bedeutung der vollkommneren Achromasie geht aus einigen weiteren Bemerkungen hervor, die Wolf an die Be-

sprechung der Messungen anschliesst: "Am frappantesten ist der Anblick eines Sternspektrums selbst, das von B bis beinahe gegen G hin dem Auge völlig linear  $^1$ ) erscheint." Wenn dadurch die spektrographische Beobachtung gefördert wird, so treten die Vorzüge des Objektivs auch bei gewöhnlichem Gebrauch hervor: "Ueberraschend schön war das völlig farblose Bild von Mondkratern und Sonnenflecken, das einen ganz eigenartigen Reiz bot und bei 825 facher Vergrösserung ungewohnte Details zu sehen gestattete."

"An vier Abenden wurde trotz ziemlich stürmischen Wetters und unruhiger Luft die Trennung enger Doppelsterne mit dem neuen Objektiv versucht". "Die Paare:

η	Coronae	Distanz	0,4"	Grössen	5	und	6
$\mu_2$	Bootis	17	0,9	,,	7	,,	8
I	Coronae	"	0,8	,,	6	,,	7
γ	Coronae	,,	0,4	,,	+	,,	7
λ	Cassiopeiae	,,	0,6	,,	6	,,	6
$\mu$	Cygni	"	2,9	,,	4	,,	5
ζ	Herculis	,,	0,5	,,	3	,,	7
$O_2$	Σ 338	11	0,7	19	$6^{1}$	/2 ,,	$6^{1}/_{2}$
$\Sigma$	2695	,,	0,9	7.7	6	,,	8

konnten gut getrennt werden"; nur bei  $\zeta$  Herculis war die Trennung schwierig. Die Paare  $\zeta$  Bootis und 52 Arietis liessen sich nicht trennen.

"Die Beugungsringe zeigten sich sehr schön. Die Scheibehen waren kreisrund und ich fand (mit Dr. Schwassmann) aus zahlreichen Schätzungen mit Hilfe der Distanzen von bekannten Doppelsternen" folgende Scheibendurchmesser:

Sterne	der	6.	Grösse	Scheibendurchmesser	0,24"
"	,,	$6^{1}/_{2}$ .	77	"	0,24
**	99	8.	,,	22	0,15

Die Proben bekunden somit "die grosse Ueberlegenheit des neuen Objektivs, das mit der Ruhe des Refraktors die Farblosigkeit des Reflektors verbindet."

Die Glasoberfläche erwies sich als "völlig widerstandsfähig und haltbar."

**64.** Hebung des sekundären Spektrums in einem dreiteiligen Objektiv. In dem nach Rechnungen von H. D. Taylor konstruierten

<sup>1)</sup> Vgl. Art. 61.

Objektiv der Firma Cooke and Sons in York ist zur Erzielung einer vollkommneren Achromasie der folgende Weg eingeschlagen 1).

Die Linsendicken und die Entfernungen der Einzellinsen von einander seien in einem dreiteiligen Objektiv hinreichend klein, um noch die Anwendung der Gleichung:

$$\varphi = k(n-1) + k'(n'-1) + k''(n''-1)$$
 . . (1.)

zu gestatten, die eine Verallgemeinerung der Gleichung (1.) des Art. 18 ist. Die Grössen k, k', k'' bezeichnen die Differenzen der reciproken Krümmungsradien und n, n', n'' die Brechungsindices der drei Linsen;  $\varphi$  ist die reciproke Brennweite des Objektivs. Wenn einer beliebigen Variation der Wellenlänge des Lichtes die Dispersionen  $\delta$ ,  $\delta'$ ,  $\delta''$  der drei Linsengläser und die Variation  $\varepsilon$  der Objektivstärke  $\varphi$  entsprechen, so ist:

$$\varepsilon = k\delta + k'\delta' + k''\delta'' \quad . \quad . \quad (2.)$$

Nun werde die Bedingung eingeführt:

$$k'' == k'$$

wodurch man erhält:

$$\varphi = k(n-1) + k'(n'+n''-2) \dots (1 a.)$$

$$\varepsilon = k\delta + k'(\delta' + \delta'') \dots (2 a.)$$

Wendet man hiernach die Gleichung (1 a.) auf die der Linie D entsprechende Wellenlänge an und die Gleichung (2 a.) auf die Dispersion CF mit der Forderung, dass das daraus hervorgehende  $\varepsilon$  verschwinden soll, so erhält man zwei Gleichungen, aus denen sich für k und k' die Werte:

$$k = -\frac{\mathbf{I}}{d} \cdot \frac{\Delta' + \Delta''}{\Delta} \cdot \frac{\mathbf{I}}{(\mathbf{v}' - \mathbf{v}) \Delta' + (\mathbf{v}'' - \mathbf{v}) \Delta''}$$
$$k' = \frac{\mathbf{I}}{d} \cdot \frac{\mathbf{I}}{(\mathbf{v}' - \mathbf{v}) \Delta' + (\mathbf{v}'' - \mathbf{v}) \Delta''}$$

ergeben. Dabei haben  $\Delta$ ,  $\Delta'$ ,  $\Delta''$  und ebenso  $\nu$ ,  $\nu'$ ,  $\nu''$  dieselbe Bedeutung, wie die in der Tabelle über optische Glasarten<sup>2</sup>); unter d ist die Brennweite des Objektivs für den Strahl D verstanden. Mit diesen beiden Ausdrücken liefert die Gleichung (2 a.) die auf den Wert d=1 bezogene Streuweite der Brennpunkte für ein beliebiges Spektralintervall:

$$\varepsilon d = \frac{\Delta' + \Delta''}{(\nu' - \nu) \Delta' + (\nu'' - \nu) \Delta''} \left[ \frac{\delta' + \delta''}{\Delta' + \Delta''} - \frac{\delta}{\Delta} \right] \quad . \quad . \quad (3.)$$

Improvements in compound object-glasses for telescopes, Engl. Patentschr. Nr. 17994.
 (1893.)

<sup>2)</sup> Vgl. Art. 17.

Die drei Linsen seien L, L', L''; ist dann  $\nu$  kleiner als  $\nu'$  und  $\nu''$ , so wird nach den für k, k', k'' gefundenen Werten L negativ, während L' und L'' positiv sind. Der Anblick der Gleichung (3.) lehrt nun, dass die Achromasie des Objektivs vollkommen sein würde, wenn die Summe der Dispersionen der beiden positiven Gläser eine durch das ganze Spektrum hindurch gleichmässige Vergrösserung der Dispersion des negativen Glases ergäbe.

Wahl der Glasarten. Um dem angedeuteten Ziele nahe zu kommen, wählt Taylor die folgenden drei Glasarten:

Für L Borosilikatflint O. 658:  $\Delta = 0.01089$ ;  $\nu = 50.2$ 

" L' Barytleichtflint O. 543:  $\Delta' = 0.01115$ ;  $\nu' = 50.6$ 

" L'' Silikatorown O. 374:  $\Delta'' = 0,00844$ ;  $\nu'' = 60,5$ .

Die Schmelzung O. 658 bildet den Ersatz für O. 164 = 25; ferner ist O. 543 = 58 und O. 374 = 47 in der laufenden Reihe der Gläser.

In welchem Grade die Kombination dieser drei Gläser der Bedingung vollkommener Achromasie genügt, ist nach den Zahlen zu beurteilen, die in den beiden letzten Spalten der folgenden Tabelle

Intervall	δ' Ο. 543	δ" Ο. 374	$\frac{\delta' + \delta''}{\Delta' + \Delta''}$	$\frac{\delta}{\Delta}$
C F A' C D F E F F G' F H <sub>1</sub>	0,01115 0,00374 0,00790 0,00369 0,00650 0,01320	0,00844 0,00296 0,00593 0,00274 0,00479 0,00976	0,3420 0,7059 0,3282 0,5763 1,1730	0,3425 0,7052 0,3278 0,5767

stehen. Es muss dabei bemerkt werden, dass die Dispersionen für die Intervalle EF und  $FH_1$  nach Cauchys Dispersionsformel errechnet, also mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind.

Mit diesen Zahlen erhält man die folgenden Streuweiten der chromatischen Brennpunkte in Millimetern für ein Objektiv von einem Meter Brennweite:

Strahl	Lage des Brennpunktes
A'	— 0,107 mm
C	0,000
D	+0,150
E	+ o,o86
F	0,000
G'	+0,086
$H_1$	+0,322

Die daraus hervorgehende Brennweitenkurve hat die dem tertiären Spektrum von geringer Ausdehnung eigentümliche Form  $^1$ ), an der jedoch die hervortretende positive Abweichung des Brennpunktes für D auffällt.

Ein Objektiv von 15,2 cm Oeffnung und 274 cm Brennweite hat Taylor näher beschrieben?). Es zeigt die folgende Anordnung:

$$L'$$
 $t'_1 = + 102.7 \text{ cm}$ 
 $r_1 = - 34.8 \text{ cm}$ 
 $r'_2 = - 34.8 \text{ ,}$ 
 $r_2 = + 23.9 \text{ ,}$ 
 $r''_2 = + 44.7 \text{ ,}$ 
Dicke: 1,5 , Dicke: 0,3 , Dicke: 1,5 ,

Abstände:  $L'L = 0.0 \text{ mm}$ 
 $LL'' = 0.2 \text{ mm}$ 

Die negative Linse trennt also die beiden positiven, und von diesen ist die Barytflintlinse vorangestellt. Von den angegebenen Krümmungsradien gehört der erste immer der vorderen, der zweite der hinteren Linsenfläche an. Die Glasdicke gilt für die Mitte der Linsen.

Da die benachbarten Linsenflächen gleich starke Krümmung haben, so treten nur vier verschiedene Krümmungsradien auf.

Unter den der Konstruktion eigentümlichen Vorzügen hebt Taylor die Beseitigung des chromatischen Restes der sphärischen Aberration hervor.

Das Oeffnungsverhältnis des beschriebenen Objektivs ist 1/18. Bei kleineren Objektiven erlaubt die Konstruktion eine Steigerung des Verhältnisses auf 1/15.

Taylor hat die Vorzüge seines Objektivs auch in einer Sitzung der Royal Astronomical Society auseinandergesetzt³) und konnte bei dieser Gelegenheit mitteilen, dass es den theoretischen Erwartungen auch praktisch entsprochen habe. Das in der Versammlung von Grubb und Ranyard geäusserte Bedenken in Bezug auf die Haltbarkeit des angewandten Borosilikates konnte auf eine Verwechselung mit wirklich empfindlichem Boratflint zurückgeführt werden⁴).

65. Zweiteilige Objektive nach Gauss. Die wirkliche Streuweite der chromatischen Brennpunkte auf der Achse eines Objektivs ist nicht ausschliesslich nach der Länge des sekundären Spektrums der Objektivzone zu bemessen, für die achromatisiert ist, da das Spektrum durch die chromatische Differenz der sphärischen Aberration

<sup>1)</sup> Vgl. Art. 19.

<sup>2)</sup> l. c. II.

<sup>3)</sup> The Observatory 17. 132. (1894.)

<sup>4)</sup> l. c. 147.

merklich verlängert wird, wenn diese Aberration nur für eine Farbe gehoben ist. Bei den nach Gauss benannten Objektiven wird die sphärische Abweichung theoretisch für zwei Farben beseitigt; es lässt sich dadurch erreichen, dass die mit dem Uebergange von der Mitte zum Rande des Objektivs noch verbundenen Farbenverschiebungen im sekundären Spektrum praktisch so gut wie vollständig verschwinden 1). Neben den Anforderungen, die aus einer vorgeschriebenen Brennweite, der Achromatisierung und der sphärischen Korrektur auf der Achse hervorgehen, kann die von Gauss gestellte Bedingung erfüllt werden, wenn man über vier brechende Flächen verfügt. Das Objektiv kann also aus zwei nicht verkitteten oder aus drei verkitteten Linsen bestehen.

Unter Anwendung einer positiven Linse aus einem Phosphatcrown und einer negativen aus einem Silikatflint haben S. Czapski und O. Lummer zweiteilige Objektive Gaussscher Konstruktion berechnet. Beide Objektive sind dadurch ausgezeichnet, dass sie mit Flint voraus konstruiert sind, was den grossen Vorteil mit sich bringt, dass die dem Objektivtypus sonst eigentümlichen starken Krümmungen der Linsenoberflächen vermieden werden.

Objektiv von Czapski. Ueber zwei von C. Bamberg (in Berlin) nach Rechnungen von Czapski ausgeführte Objektive, die bei Gelegenheit der Naturforscherversammlung in Berlin (1886) ausgestellt waren, hat Krüss²) auf Grund näherer Mitteilungen von Czapski berichtet. In diesem Berichte, dem alle hier folgenden Angaben entnommen sind, werden der Crownlinse L und der Flintlinse L' die folgenden Brechungsindices beigelegt:

	А	С	D	F	G
n	1,57036	1,57342	1,57605	1,58226	1,58725
n'	1,60682	1,61153	1,61558	1,62540	1,63350

Die für das Crownglas angegebenen Werte stimmen mit den im Verzeichnis der optischen Gläser für das schwere Bariumphosphat angeführten überein.

Eine vergleichende Untersuchung über eine Anzahl von Objektiven, bei denen die Gausssche Bedingung erfüllt ist, hat H. Krüss veröffentlicht: Zeitschr. f. Instrumentenk.
 7, 53, 83. (1888.)

<sup>2)</sup> l. c. 60.

Die Abmessungen des Objektivs sind:

K	Trümmungsradien	Linsendicken
Flint:	$r_1 = -$ 226,0 mm	Flint: 7,5 mm
	$r_2 = -400$	Crown: 12,0
Crown:	$r_3 = -1256,0$	Linsenabstand: 2,0
	$r_4 = -278,7$	Oeffnung: 134

Bei der Achromatisierung ist der Strahl C mit dem Strahle F vereinigt; die sphärische Abweichung wurde für den Strahl D gehoben.

Die Entfernungen der chromatischen Brennpunkte von der letzten Fläche des Objektivs für die Strahlen C, D, F seien: c, d, f. Diese drei Schnittweiten sind in der folgenden Tabelle für drei verschiedene Zonen des Objektivs angegeben, nämlich für die Achsenzone, für die Randzone und für eine Mittelzone, deren Abstand von der Achse  $^2/_3$  von dem des Randes beträgt.

	Achsenzone Mittelzone Randzone	2085,99 mm 2085,96 2086,04	2085,51 mm 2085,38 2085,46	2085,94 mm 2085,82 2085,72
				b a c
D	(b (c (e	1		
F		Figur	c b	a

Um eine Uebersicht über die durch diese Zahlen ausgedrückten Verhältnisse zu gewinnen, sind hier (Fig. 15) die aus ihnen hervor-

gehenden Brennpunktskurven gezeichnet, wobei die Entfernungen der chromatischen Brennpunkte von einander in 100 facher Vergrösserung wiedergegeben sind. Die Kurve der Achsenzone ist mit a, die der Mittelzone mit b, die der Randzone mit c bezeichnet. Aus dieser graphischen Darstellung ist unmittelbar folgendes ersichtlich.

Für alle zwischen C und D liegenden Farben fällt das Randspektrum mit dem Achsenspektrum praktisch vollständig zusammen. Erst die oberhalb D liegenden Farben erfahren im Randspektrum eine merkliche Verschiebung, die mit abnehmender Wellenlänge zunimmt, aber bei F erst 0,22 mm erreicht. Das Spektrum der Mittelzone ist von C bis über D hinaus weniger vollkommen mit dem der Achsenzone vereinigt. Seine Farbenverschiebungen erreichen in der Nähe von D ihr Maximum, das sich aber auch nur auf 0,13 mm beläuft. Darüber hinaus nähert es sich dem Spektrum der Mittelzone, indem es zugleich mit dem der Randzone eine Deckung in einer Farbe aufweist.

Wenn man annimmt, dass das hier ausgewählte Mittelspektrum sich am weitesten von dem Achsenspektrum entfernt, so gelangt man zu dem Ergebnisse, dass das durch die Farben zwischen C und F hervorgebrachte sekundäre Spektrum der Achsenzone, von etwa 0,50 mm Länge, durch die chromatischen Unterschiede in der sphärischen Abweichung im ganzen auf etwa 0,70 mm, also um  $40^{0}/_{0}$  verlängert wird  $^{1}$ ).

Es wäre von Interesse, hiermit die gesamte Streuweite der chromatischen Brennpunkte eines zweiteiligen Objektivs zu vergleichen, das die Gauss sche Bedingung nicht erfüllt, aber ein möglichst kurzes tertiäres Spektrum besitzt. Für einen zuverlässigen Vergleich dieser Art fehlen die Unterlagen, doch kann man versuchen, auf folgende Weise einen gewissen Einblick zu gewinnen.

In seinem Berichte über das im Art. 63 besprochene Objektiv teilt Wolf auch einige Messungen über die sphärische Aberration mit: "Es wurde nach der veralteten Methode von Fraunhofer ein kreisförmiger Ausschnitt einmal vor das Centrum, das andere Mal an den Rand gebracht und die Differenz der Fokusierung auf den Mond mit dem Mikroskop gemessen. Aus 24 Ablesungen ergab sich die Differenz zu  $^{60}/_{100\,000}$  der Brennweite." Da die Einstellungen, bei nicht homogenem Mondlicht, ohne Zweifel auf Punkte zwischen C und F im Spektrum der Achsenzone und in dem der Randzone

I) Der nahe liegende Vergleich mit anderen von Krüss behandelten Objektiven gleicher Konstruktion lässt sich nicht durchführen, weil die über diese gemachten Angaben dazu nicht ausreichen.

fielen, so ist hiernach die gesamte Streuweite der Farben (von C bis F) auf der Achse des Objektivs, berechnet für eine Brennweite von 1000 mm, sicher grösser als 0,60 mm. Nach den oben gemachten Angaben über das Objektiv von Czapski würde sich hier für dasselbe Intervall von C bis F und für die gleiche Brennweite von 1000 mm eine Streuweite von 0,34 mm ergeben, also etwa die Hälfte jenes Betrages. Beim Vergleiche dieser beiden Zahlen ist aber, abgesehen von den schon angedeuteten Vorbehalten, auch noch zu beachten, dass die eine theoretisch errechnet, die andere durch Beobachtung ermittelt ist.

Objektiv von Lummer. Objektive, deren chromatische Abweichungen durch die von Gauss eingeführte Bedingung gehoben sind, eignen sich nach einer Bemerkung von Lummer¹) zur Verwendung in besseren Spektrometern, bei denen das Bild des Collimatorspaltes in den verschiedenen Farben gleich deutlich sein soll. Ein von Wanschaff für die physikalisch-technische Reichsanstalt gebautes Präcisionsspektrometer hat dem entsprechend Objektive erhalten, die von Lummer nach Gaussschem Typus berechnet und von Bamberg ausgeführt sind. Ihre Flintlinse L' ist aus dem Silikat O. 102 hergestellt, die Crownlinse L aus dem Glase S. 41, der Ersatzschmelzung für das Phosphatcrown S. 40. Die beiden Gläser sind durch folgende Brechungsindices gekennzeichnet:

	С	D	F	G
n'	1,55284	1,55531	1,56113	1,56576
	1,64373	1,64920	1,66294	1,67475

## Die Abmessungen sind:

Krümmungsradien	Linsendicken
$r_1 = -$ 93,27 mm $r_2 = -$ 140,24	Flint: 3,6129 mm Crown: 5,4193
$r_3 = + 1212,69$ $r_4 = - 141,42$	Linsenabstand: 0,9032 Oeffnung: 50

Bei der Achromatisierung ist der Strahl  $\mathcal C$  mit dem Strahle  $\mathcal G$  vereinigt; die sphärische Abweichung ist für dieselben beiden Farben gehoben.

Die Schnittweiten für die Strahlen C, D, F, G sollen mit c, d, f, g bezeichnet werden. Sie sind in der folgenden Tabelle für fünf Zonen des Objektivs angegeben, wie sie aus der trigonometrischen Durchrechnung hervorgehen. Es sind die Zonen mit den Einfallshöhen: 0, 12,5, 17,68, 21,65, 25 mm, deren erste und letzte die Achsenzone

Müller-Pouillets Lehrb. d. Physik. Neunte Aufl. II. 1. 230. (1897.) Die Berechnung der Aberrationen des hier besprochenen Objektivs giebt Lummer l. c. 573 ff. Hovestadt, Jenaer Glas.

und die Randzone bezeichnen. Die Durchsicht dieser Zahlen lässt erkennen, dass für alle Farben zwischen  $\mathcal{C}$  und  $\mathcal{G}$  eine mit der Entfernung von der Achse fortschreitende, aber sehr geringe sphärische Ueberkorrektion besteht. Praktisch bedeutet dies, dass für das ganze genannte Farbenintervall die sphärische Abweichung gehoben ist. In der Tabelle sind die Einfallshöhen mit h bezeichnet.

h	С	d	f	g
o mm 12,5 17,68 21,65 25	460,556 mm 460,560 460,577 460,598 460,621	460,235 mm 460,237 460,247 460,263 460,276	460,053 mm 460,063 460,072 460,083 460,094	460.533 mm 460.534 460.546 460.557 460.569
C	1		a c	
		*		
		Figur 16.	а с	

Die Zahlen für die Achsenzone liefern die in der Fig. 16 mit a bezeichnete Kurve, während die Werte für die Randzone die

Kurve c ergeben, falls man bei der graphischen Darstellung die chromatischen Abweichungen wieder in 100facher Vergrösserung zeichnet. Die den drei mittleren Zonen zugehörigen Kurven fallen zwischen a und c. Das sekundäre Spektrum der Achsenzone hat eine Länge von 0,503 mm; es wird durch sphärische Verschiebung um 0,065 mm oder 13 $^{0}/_{0}$  verlängert. Die gesamte Streuweite der Farben zwischen C und G ist also mit 0,568 mm zu berechnen $^{1}$ ).

**66.** Objektive der Zeissschen Werkstätte. Ueber die in jüngster Zeit aus der Jenaer optischen Werkstätte hervorgegangenen Objektive ist, abgesehen von dem Berichte Wolfs<sup>2</sup>), noch nichts veröffentlicht. Die folgenden Angaben sind dem 1899 ausgegebenen Verzeichnis über astronomische Objektive entnommen.

Die unter der Leitung von M. Pauly stehende astronomische Abteilung der genannten Werkstätte hat als ihre wichtigste Aufgabe die Beseitigung des sekundären Spektrums betrachtet. Das Glaswerk hat für diesen Zweck Silikatgläser von erprobter Haltbarkeit neu hergestellt. Die erreichte Uebereinstimmung im Dispersionsgange von Crown und Flint innerhalb des Farbenbereiches von C bis F hat erlaubt, das sekundäre Spektrum, soweit es für das Auge in Betracht kommt, bis auf einen minimalen Rest zu heben.

Eine zweite Aufgabe war es, aus den im Glaswerk vorhandenen Schmelzungen solche auszuwählen, mit denen sich eine Vergrösserung des Oeffnungsverhältnisses erreichen lässt.

Im folgenden sind aus dem Verzeichnisse nur solche Konstruktionen aufgezählt, die in der Jenaer Werkstätte ihren Ursprung haben, sei es, dass sie überhaupt neu eingeführt oder wenigstens in der ihnen eigentümlichen Form dort zuerst angefertigt wurden.

Zweiteilige apochromatische Objektive ohne sekundäres Spektrum, aus neuen, in den letzten Jahren erschmolzenen Glasarten. Das hier eingeführte Crown kann nicht immer völlig schierenfrei dargestellt werden, doch ist der verbleibende Rest "ohne Einfluss auf die Bildschärfe." Das Oeffnungsverhältnis beträgt  $^{1}/_{17}$  bis  $^{1}/_{20}$ .

Die Objektive werden in der Regel mit einer freien Oeffnung von 50 mm bis zu 450 mm und einer Brennweite von 85 cm bis zu 900 cm angefertigt.

I) Die Spektroskopie verdankt den Fortschritten der Glasschmelzkunst ausser den chromatisch gut korrigierten Objektiven auch Prismengläser von starker Brechung und Dispersion bei relativ hoher Durchlässigkeit für optische und chemisch wirksame Strahlen.

<sup>2)</sup> Vergl. Art. 63.

Dreiteilige apochromatische Objektive (nach König) ohne sekundäres Spektrum, aus einem Flint- und zwei Crowngläsern.

Oeffnungsverhältnis: 1/10 bis 1/15 Freie Oeffnung: 40—180 mm Brennweite: 40—270 cm.

Zweiteilige Fernrohr-Objektive mit sekundärem Spektrum.

Oeffnungsverhältnis bis: 1/7 Freie Oeffnung: 60—200 mm Brennweite: 42—200 cm.

Dreiteilige Fernrohr-Objektive mit sekundärem Spektrum.

Oeffnungsverhältnis: 1/4 bis 1/6 Freie Oeffnung: 20—150 mm Brennweite: 8—90 cm.

Apochromatische Aplanate (nach Harting) für Astrophotographie, mit einem Gesichtsfeld von etwa 15°, ohne sekundäres Spektrum, aus neu erschmolzenen Gläsern.

Oeffnungsverhältnis bis: 1/8 Freie Oeffnung: 60—180 mm Brennweite: 54—304 cm.

## VII. Mechanische Eigenschaften des Glases.

67. Untersuchungen über Dichte, Festigkeit und Elasticität des Glases haben Winkelmann und Schott ausgeführt. Ihre Arbeiten<sup>1</sup>) erstrecken sich im ganzen auf 72 verschiedene Glasarten, die in fortlaufender Reihe von 1 bis 91 gezählt sind, indem 13 Gläser unter 2 und weitere 3 Gläser unter 3 verschiedenen Nummern auftreten. Um Verwechselungen vorzubeugen, ist die Zählung hier beibehalten. Dadurch wird die folgende Tabelle notwendig, in der für

W.	FabrNr.	W.	FabrNr.	W.	FabrNr.	W.	W.	W.	W.
I	S. 185	16	S. 120	54	O. 527	19	5	58	20
2	S. 205	17	0.331		O. 1168	22	2	71	27
3	172111	18	S. 163	56	0. 662	29	8	75	23
4	164111	2 I	O. 658	57	S. 139	30	10	80	5
5	802	36	59111	58	S. 57	3 1	13		
6	19111	42	428	59	63111	35	7		
7	165111	43	458	60	O. 1022	37	12		
8	1419	46	0.479	61	81111	38	6		
9	S. 201	47	O. 154	62	73 <sup>111</sup>	39	ΙI		
10	290	48	O. 885	63	93 <sup>III</sup>	40	I 2		ļ
1.1	665	49	0.627	64	90111	41	2 I		
12	121111	50	O. 165	65	8 <sub>2</sub> III	44	36		
13		5 t	19111	66	87111	45	2		
14	S. 95	52	O. 55	67	83111	51	62)		
15	1442	53	S. 41	68	IO2III	53	13		

- I) Es kommen hier die folgenden in Betracht:
- 1. A. Winkelmann, Ueber die specifischen Wärmen verschieden zusammengesetzter Gläser. Ann. d. Phys. und Chem. 49, 401. (1893.)
- 2. A. Winkelmann und O. Schott, Ueber die Elasticität und über die Zug- und Druckfestigkeit verschiedener neuer Gläser in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung. l. c. 51. 697. (1894.)
- 3. A. Winkelmann und O. Schott, Ueber thermische Widerstandskoefficienten verschiedener Gläser in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung. l. c. 51. 730. (1894.)
- 4. A. Winkelmann, Ueber die Elasticitätskoefficienten verschieden zusammengesetzter Gläser in ihrer Abhängigk, von d. Temperatur. l. c. 61. 105. (1897.)

Diese vier Arbeiten sollen in diesem Abschnitte in der vorstehenden Reihenfolge so bezeichnet werden: W. I., W. u. Sch. I., W. u. Sch. II., W. II.

2) Für das Glas 51 ist in W. u. Sch. II. 737 eine etwas andere Zusammensetzung angegeben als in der folgenden Tabelle für das Glas 6, nämlich: 67,5 SiO<sub>2</sub> und 0,0 Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

45 Gläser unter W. die Winkelmannsche Nummer neben der Fabriknummer angegeben ist, und ausserdem die Nummern der Winkelmannschen Zählung nebeneinander gestellt sind, die ein und dasselbe Glas bezeichnen.

Um den Gang der Darstellung nicht durch Angaben über die chemische Zusammensetzung unterbrechen zu müssen, ist dann hier gleich eine vollständige Uebersicht über die verschiedenen Bestandteile sämtlicher 72 Glasarten gegeben.

W.	$SiO_2$	$B_2O_3$	SnO	PbO	MgO	$Al_2O_3$	$As_2O_5$	BaO	$Na_2O$	K <sub>2</sub> 0	Li <sub>2</sub> O	CaO	$P_2O_5$	$\mathrm{Mn_2O_3}$
2		7 t,8 69,1 12,0 14,0 2,0 3,0 14,0 3,0 10,2 42,8 31,0 10,1 - 3,0 2,7 - 12,0 12,0 56,0 64,0 - 1,5 3,0 10,0 - 2,5 - 3,5	7,0 5,0 5,0 5,0 5,0 5,0 7,8 7,8 7,8 12,0 17,0 17,0 10,3 2,0 17,0 10,3 2,0 7,0	52,0 46,0 78,0 25,0 47,0 51,7 	4,0	22,4 18,0 4,5 17,0 5,0 2,5 3,5 1,0 10,0 	0,2	25,0 28,0 28,0 38 42,1 ————————————————————————————————————	8,0 8,0 14,0 10,0 10,5 16,8 	14,0 12,0 33,0 	5,8	7,00 7,00 7,00 8,00	70,5	O, I O, 2 O, 2 O, 2 O, 1 O, 0 O, 0 O, 1

<sup>1)</sup> Nach W. II. 123. Bei W. u. Sch. I. 716 ist die Zusammensetzung etwas abweichend angegeben: 10,2  $\rm B_2O_3$  und 0,0  $\rm Mn_2O_3$ .

W.	SiO <sub>2</sub>	B,O	ZnO	PbO	MgO	O S	205	BaO	[a,0	0.5	Li <sub>2</sub> O	CaO	°°°	$\mathrm{Mn_{2}O_{3}}$
** *	Si	ഫ്.	Zı	Pl	Z	Al	As <sub>2</sub> (	Ř	ž	M	Ä	Ü	P.(	Mr
57		3,0	_		4,0	10,0	0,5	_		12,0			70,5	
59	73,2				_		0,3		18,5			8,0	-	
00	65.5	2,5	2,0			_	0,4	9,6	5,0	15,0	_	-	-	
61	64,3					1,51)	0,2	—	3,0	20,0		11,0	_	-
62	71,7	_				2,0	0,3		10,0	13,0	_	3,0		
63	54.8			25,0		2,5	0,2	i —	6,0	11,5		-		
64	69,7		_			_	0,3	_		25,0		5,0		_
65	64.3		_			2,5	0,2		9,0	15,0		9,0		
66	58,8	_	8,0	6,0		4,0	0,2	_	10,0	14,0			_	-
67	43,0			34,0	_	4,0			8,0	11,0	_			
68	57,0		5,0		_	12,0	_	_	13,0	13,0	_			
69	21,0	-		79,0	_	_			-		_			
70	51,0	_	12,0	_				5,0		32,0	-	_		
72	45,1	(0.0		46,4				_	0,5	0,8	_			_
73	_	68,8				18,0	_	5,0	8,0		_			
74	4,0	54.5	12,0	11,5		14,0				4,0				
76	26,5	29,0	_	34,0	_	9,0	_	2.6	0,5	I,0		-		
77	65.9	2,5	2,0	120	_			9,6	5,0	15,0				
78	67,4		3,6	13,0					17,0					
79 81	71,0 67,9	1 —	12,0 5,8	8,0		1,0	0,3		16,8	winder:				
82	61,6	_	5,0			15,0	0,3		23,0	NPM M				0,1
83	70,6						0,3		2,0	16,0		11,0		0,1
84	67,7	8,0	9,0		5,0		0,3		10,0					-,-
85	48,1	4,5	10,1	_	3,0	-	0,4	28,3	1,0	7,5				0,1
86	54,2	1,5		33,0		_	0,2		3,0	8,0				0,1
87	68,2	10,0	2,0	33,-	_		0,2		10,0	9,5		_		
88	70,4	7,5			_	_	0,2		5,3	14,5	_	2,0		0,1
89	69,0	2,5	_	!		_	0,5		4,0	16,0		8,0		_
90	69,5	2,0		2,5		2,5	0,4	_	7,0	16,0	_	<u> </u>		
91	74,6		_				0,3		9,0	11,0	_	5,0		0,1
, -	1	1					1		1	1		3.		l í

**68.** Das specifische Gewicht des Glases als Funktion seiner chemischen Zusammensetzung. Die in einem bestimmten Glase enthaltenen Oxyde seien darin mit den Prozentsätzen  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ , . . . vertreten, so dass:

$$a_1 + a_2 + a_3 + \cdots = 100$$

ist. Sind dann  $z_1$ ,  $z_2$ ,  $z_3$ , . . . die specifischen Gewichte, mit denen diese Bestandteile in dem Glase erscheinen, so ist:

$$\frac{a_1}{z_1} + \frac{a_2}{z_2} + \frac{a_3}{z_3} + \cdots = \frac{100}{s}, \quad \cdots \quad (1.)$$

wenn s das specifische Gewicht des Glases selbst bezeichnet. Wie von vornherein zu erwarten ist, sind die Grössen  $z_1$ ,  $z_2$ ,  $z_3$ , . . . nicht identisch mit den specifischen Gewichten der freien Oxyde. Führt man die letzteren versuchsweise in die Gleichung (1.) ein, so ergiebt sich für s ein Wert, der kleiner ist als das beobachtete specifische

I) In W. u. Sch. II. 737 ist angegeben  $1.5^{-0}/_{0}$  B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, statt  $1.5^{-0}/_{0}$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Gewicht des Glases. Die Vereinigung der Oxyde geht also unter Volumverminderung vor sich. 1)

Dabei bleibt indessen noch die Frage offen, ob ein und dasselbe Oxyd etwa immer mit gleich starker Verdichtung in verschiedene Glasflüsse eintritt. In diesem Falle wären die Grössen z den Oxyden eigentümliche Konstanten, die sich durch Anwendung der Gleichung (1.) auf eine passend ausgewählte Reihe von Glasarten leicht berechnen liessen, sobald deren specifisches Gewicht bekannt wäre. Für weitere Glasarten liesse sich dann das specifische Gewicht theoretisch aus (1.) bestimmen. Auch das trifft im allgemeinen nicht streng zu. Doch haben Winkelmann und Schott gezeigt<sup>2</sup>), dass die hierunter angegebenen 12 Werte für die daneben stehenden 12 Oxyde wenigstens annähernd die bezeichnete Rolle spielen:

Oxyd z	Oxyd z	Oxyd z	Oxyd z
$SiO_2 = 2.3$ $B_2O_3 = 1.9$ ZnO = 5.9	MgO = 3.8	$As_2O_5 = 4,I$ BaO = 7,0 $Na_2O = 2,6$	CaO = 3,3

Berechnet man nämlich mit diesen Werten aus der Gleichung (1.) die specifischen Gewichte der 20 Gläser von 19 bis 38, indem man ihren geringen Gehalt an  $\mathrm{Mn_2O_3}$  unberücksichtigt lässt, so beträgt die Differenz zwischen dem beobachteten und berechneten Betrage im Durchschnitt nur 1,5% des beobachteten und steigt nur einmal bis zu 4%0 an.

Die hier angewandten Dichten z verlieren ausserhalb des Bereiches der 20 Glasarten, für die sie zunächst berechnet sind, noch keineswegs ihre Bedeutung. Um dies zu zeigen, sind sie hier in gleicher Weise noch für 9 weitere Glasarten benutzt, deren specifisches Gewicht Winkelmann früher bei anderer Gelegenheit mitgeteilt hat ³). Die Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung bleibt hier in 7 Fällen von derselben Grössenordnung wie vorher; zwei Gläser, ein Zink- und ein Bleiborat, zeigen dagegen Abweichungen von 10 %0 und 7 %0. Sämtliche 29 Glasarten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Das beobachtete specifische Gewicht bezieht sich in allen Fällen auf Wasser von %0.

Da hiernach die specifischen Gewichte z in gewissem Umfange doch Konstanten der glasbildenden Oxyde sind, so liegt es nahe, die

<sup>1)</sup> W. u. Sch. II. 741.

<sup>2)</sup> l. c. 739.

<sup>3)</sup> W. I. 418.

specifischen Gewichte der freien Oxyde mit ihnen zu vergleichen. Der Quotient aus je zwei zusammengehörenden specifischen Gewichten

_	Spec	cifisches Ge	ewicht	Specifisches Gewicht			
W.	beob.	berechn.	beob.—ber.	W.	beob.	berechn.	beobber
2 = 22 3 4 5 = 19 6 = 38 7 = 35 8 = 29 9 10 = 30 11 12 = 37 13 = 31 14 15 16 17 18	2,243 2,424 2,480 2,370 2,585 2,479 2,528 2,518 3,527 2,848 3,070 3,238 3,532 3,691 3,578 5,831	2,24 2,42 2,60 2,31 2,52 2,50 2,62 2,69 2,51 3,17 2,84 3,20 3,37 3,47 3,42 3,63 5,65	+ 0,1°/0 + 0,2° - 4,8 + 2,5 + 2,5 - 0,8 + 0,3 - 3,9 - 0,3 + 10,1 + 0,3 - 4,2 - 4,1 + 1,8 + 7,3 - 1,5 + 3,1	20 21 23 24 25 26 27 28 32 33 34 36	5,944 2,758 3,532 3,578 2,572 3,879 2,588 2,580 2,668 4,731 2,378 2,370	5,87 2,75 3,45 3,66 2,54 3,88 2,52 2,57 2,75 4,78 2,34 2,32	+ 1,2°/6 + 0,3 + 2,3 - 2,2 + 1,2 - 0,0 + 2,6 + 0,4 - 3,1 - 1,0 + 1,6 + 2,1

giebt die Verdichtung an, mit der das betreffende Oxyd in den Glasfluss eintritt. Aus der folgenden Zusammenstellung<sup>1</sup>):

	Spec. Gew.	Verdicht.
BaO	5,00	1,400
$B_2O_3$	1,46	1,301
MgO	3,40	1,118
$P_2O_5$	2,38	1,071
$Al_2()_3$	3,85	1,065
$SiO_2$	2,17	1,060
$K_2O$	2,66	1,053
CaO	3,15	1,048
ZnO	5,65	1,044
PbO	9,32	1,030
$Na_2O$	2,55	1,020
$As_2O_5$	4,09	1,002

ersieht man, dass diese Verdichtung bei den verschiedenen Oxyden sehr ungleich ist. Sie erreicht ihr Maximum mit  $40^{0}/_{0}$  der ursprünglichen Dichte beim Bariumoxyd und ihr Minimum mit  $0,2^{0}/_{0}$  beim Arsenpentoxyd.

<sup>1)</sup> Die spee. Gew. der freien Oxyde nach W. u. Sch. II. 740.

69. Die Zugfestigkeit wurde von Winkelmann und Schott1) für die 17 Glasarten, die in der Winkelmannschen Reihe die Nummern 19 bis 35 tragen, an Stäbchen von quadratischem Querschnitt bestimmt. Der angewandte Apparat war dem von W. Voigt und A. Sella?) zu Beobachtungen über die Zerreissungsfestigkeit des Steinsalzes benutzten nachgebildet. Die mehrfach über 100 kg hinausgehende Belastung wurde aber nicht durch zufliessendes Quecksilber bewirkt, sondern durch Gewichte, was eine besondere Arretierungsvorrichtung notwendig machte. Beim Zerreissen betrug die Fallhöhe des Gehänges nur etwa o,5 mm. In der Mitte des Glasstabes waren auf seinen Seitenflächen mittels eines Cylinders flache Höhlungen eingeschliffen und diese dann in gleicher Richtung poliert. So erhielt man Rissflächen, die mit Ausnahme eines sehr kleinen, glänzend glatten Stückchens faserig mattes Aussehen hatten, also wirklich durch Zerreissen zustande gekommen waren. Man liess die Belastung höchstens 40 Sekunden dauern; trat dann noch kein Zerreissen ein, so wurde das Gehänge arretiert, die Belastung um 1 bis 3 kg vergrössert und die Arretierung langsam gelöst. Dies wurde so lange wiederholt, bis das Zerreissen erfolgte. In der folgenden Tabelle ist für jede Glasart die Zahl der Beobachtungen, das Minimum, das Mittel und das Maximum der Beobachtungsergebnisse mitgeteilt. Bemerkt sei noch, dass die in Betracht kommenden Querschnitte der Glasstäbe 11,55 bis 19,27 mm<sup>2</sup> Flächeninhalt hatten.

	Zahl	Zu				
	der	b	eobachte	et		
W.	Beob.	Min.	Min. Mittel Max.		berechnet	beob.— ber
19 = 5 20 21 22 = 2 23 24 25 26 27 28 29 = 8 30 = 10 31 = 13 32 33 34 35 = 7	5 4 9 5 6 2 5 5 2 3 4 3 5 3 4 3	6,51 2,90 5,18 4,58 6,78 5,95 7,00 4,25 5,60 6,00 7,02 7,06 7,87 4,65 7,66 6,62	6,76 3,28 5,66 4,93 7,21 6,01 7,84 4,67 5,46 6,09 6,42 7,52 7,42 8,09 4,97 7,92 7,46	6,95 3,53 6,12 5,76 7,52 6,07 8,51 5,39 5,56 6,76 6,76 7,82 7,63 8,32 5,32 8,16 8,35	7,75 3,80 5,99 5,79 7,30 5,26 8,51 5,06 6,11 7,07 7,59 7,22 6,50 7,75 4,36 7,56 9,19	- 11°/0, - 8 + 2 - 1 + 3 + 13 + 0 - 10 - 5 - 12 + 8 + 15 + 7 + 18 + 7 - 10

<sup>1)</sup> W. u. Sch. I. 712.

<sup>2)</sup> Göttinger Nachrichten Nr. 14. S. 494. (1892.)

Die in den vorstehenden Beobachtungen enthaltenen Fehler gehen teils aus unvollkommener Centrierung der Stäbchen, teils aus mangelhafter Beschaffenheit ihrer Oberfläche hervor, wobei der Riss an einer Stelle von geringerer Widerstandsfähigkeit beginnt. Beide Fehlerquellen verkleinern das Versuchsergebnis; es ist daher anzunehmen, dass die beobachteten Werte in dem Masse sich den wahren nähern, wie sie ansteigen. Aus diesem Grunde wird man nicht das Mittel, sondern das Maximum aller Beobachtungen als wahrscheinlichsten Wert beobachteten. Von diesem entfernt sich das Minimum in zwei Fällen (26 und 35) um 210/0, und wenn man von den Gläsern 24 und 27, bei denen nur zwei Beobachtungen vorliegen, absieht, so nähert es sich ihm nur in einem Falle (32) bis auf 50/0.

Beziehung zwischen Zugfestigkeit und chemischer Zusammensetzung. Um über den Einfluss der einzelnen glasbildenden Oxyde auf die Zerreissungsfestigkeit der Glasmasse einigen Aufschluss zu gewinnen, wurde versucht, die Festigkeit P durch die Formel:

$$P = a_1 y_1 + a_2 y_2 + a_3 y_3 + \cdots$$

darzustellen, worin  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ , . . . wieder die Prozentsätze bezeichnen, mit denen die Oxyde an der Masse beteiligt sind. Man erhält mit folgenden Werten der y:

die in der Tabelle über die Zugfestigkeit unter der Ueberschrift "berechnet" angegebene Zahlenreihe. Ihre Abweichungen von den beobachteten Maximalwerten betragen im Durchschnitt 8%. Ordnet man die Oxyde nach fallenden Werten der y, so erhält man die Reihenfolge: CaO, ZnO, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PbO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MgO, deren Bedeutung die sein würde, dass ein beliebiges Glied einen günstigeren oder mindestens ebenso günstigen Einfluss auf die Zugfestigkeit ausübte, wie das ihm folgende. Die Stellung der Glieder CaO, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgO wäre dabei als besonders unsicher zu betrachten, da diese Oxyde in den 17 Gläsern im ganzen nur in geringer Menge enthalten sind. Für das Oxyd Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist kein y berechnet; die sehr kleinen Prozentsätze, mit denen es auftritt, sind jedesmal dem in dem Glase vorherrschenden Oxyde hinzugefügt.

70. Die Druckfestigkeit. Im Anschluss an die Beobachtungen über Zugfestigkeit haben Winkelmann und Schott auch die Druck-

festigkeit der 17 Gläser 19-35 untersucht 1). Als Druckapparat diente eine mit Oel gefüllte Presse, deren Wirkung durch Eindrehen einer Schraube ganz allmählich gesteigert werden konnte. Manometer liess Drucke von 50 kg ablesen. In dieser Presse wurden Glassäulchen, die annähernd Würfel von etwa 6 mm Kantenlänge darstellten, zwischen zwei Metallplatten dem ansteigenden Drucke unterworfen, bis sie zu Staub zersprengt wurden, was plötzlich, unter lautem Knall und im Dunkeln deutlich wahrnehmbaren Aufleuchten, geschah. Vorversuche zeigten, dass die grössere oder geringere Härte der angewandten Metallplatten die Ergebnisse stark beeinflusste. Das Glas 19 zeigte zwischen Zinnplatten in 3 Versuchen eine mittlere Druckfestigkeit von 39,2 kg mm-2. Bei Anwendung von Kupferplatten stieg in 4 Versuchen das Mittel auf 65,8 kg mm<sup>-2</sup>. Die Zinnplatten wiesen nach dem Versuche starke Vertiefungen auf, in denen linienartige Erhebungen bemerkbar waren. Das Metall war also in kleine, durch den Druck entstandene Risse des Glaskörpers eingedrungen. Auch die Kupferplatten zeigten die kleinen Erhebungen in den starken Vertiefungen, aber nicht so deutlich wie die Zinnplatten.

Nach dieser Erfahrung wurden harte Stahlplatten von quadratischem Querschnitt, 5 cm breit und 1,5 cm hoch, angewandt; diese Platten wurden sorgfältig eben abgeschliffen und zwischen ihnen das Glas zerquetscht. Die widerstandsfähigsten Gläser brachten auch hier deutliche Eindrücke hervor, weshalb die Platten oft neu abgeschliffen werden mussten. Kontrollversuche lehrten, dass bei geringen Verletzungen der Oberfläche der Stahlplatten zu kleine Werte für die Druckfestigkeit des Glases erhalten wurden. In der folgenden Tabelle ist neben jedem der 17 Glasarten die Zahl der Beobachtungen und das aus diesen genommene Mittel angegeben.

Die in der Zusammenstellung nicht mit aufgeführten Maxima und Minima der Beobachtungsergebnisse zeigen bei ein und demselben Glase oft bedeutende Unterschiede; in zwei Fällen, bei 23 und 29, bleibt das Minimum hinter dem Maximum um mehr als 26% des letzteren zurück.

Das Glas 19 wurde auch in kleineren Würfeln von 4—5 mm Kantenlänge untersucht, wobei sich eine mittlere Druckfestigkeit von 115,3 kg mm<sup>-2</sup> ergab. Es scheint demnach, dass die Druckfestigkeit bei grösserem Querschnitt ein wenig grösser ausfällt. Die in der Tabelle enthaltenen Beobachtungen beziehen sich fast alle auf Quer-

<sup>1)</sup> W. u. Sch. I. 720.

	Zahl der	Druckfestigkeit in kg/mm²			Verhältn. v. Druck- und Zugfestigkeit		
W.	Beob.	beob.	berechn.	beobber.	a	Ъ	
19 = 5	4	126,4	110,9	$+12^{0}/_{0}$	18,7	18,2	
20	4	60,6	63,0	_ 4	18,5	17,2	
2 I	4	105,7	88,2	+ 17	18,7	17,3	
22 == 2	5	81,2	88,1	- 8	16,5	14,1	
23	9	84,0	87,8	_ 5	11,7	11,2	
24	5	77,5	77,9	I	12,9	12,8	
25	4	97.8	104,6	7	12,5	11,5	
26	4	84,3	75,8	+ 10	18,1	15,6	
27	4	71,7	72,0	o	13,1	12,9	
28	3	91,6	93,7	2	15,0	13,6	
29 === 8	5	99,0	102,3	- 3	15,4	14,6	
30 = 10	4	68,3	75,7	— II	9,1	8,7	
31 = 13	3 6	75,0	74,8	+ 0	10,1	9,8	
32	6	73,9	79,2	- 7	9,1	8,9	
33	4	67.3	68,8	2	13,5	12,7	
34	5	99,3	111,1	I 2	12,5	I 2,2	
35 = 7	4	112,9	105,2	+ 7	15,1	13,5	

schnitte, die sich von 36 mm² nicht viel entfernen; nur beim Glase 35 beträgt der Querschnitt etwa 45 mm² und bei 34 erreicht er mehr als 50 mm². Die Vergleichbarkeit der Resultate erscheint demnach hinreichend gesichert.

Nach der beschriebenen Methode wurden noch fünf andere Körper untersucht, um sie mit den Gläsern vergleichen zu können. Es ergaben sich folgende Werte für die Druckfestigkeit:

Schwarzer belgischer Marmor		. 25,4 kg/mm <sup>2</sup>
Weisser italienischer Marmor		. 7,1
Sächsischer Granit		. 19,1
Brasilianischer Achat		. 131,7
Berg- J Druck parallel zur Achse .	٠	. 181,6
krystall ( Druck senkrecht zur Achse		. 160,0

Gusseisen, ebenso behandelt, zersprang nicht; als der Druck 94,1 kg mm<sup>-2</sup> erreicht hatte, wurde es breit gedrückt, wobei der Druck nicht weiter stieg.

Beziehung zwischen Druckfestigeit und chemischer Zusammensetzung. Die in der Tabelle über die Druckfestigkeit der 17 Glasarten unter der Ueberschrift "berechnet" aufgeführten Zahlen erhält man, wenn man die Druckfestigkeit durch dieselbe lineare Formel darstellt, wie im Art. 69 die Zugfestigkeit, und für die Grössen y folgende Werte einsetzt:

Die Differenzen zwischen den beobachteten und den berechneten Werten sind in der nächstfolgenden Spalte wieder in Prozenten der beobachteten angegeben. Die Abweichungen betragen im Mittel  $6,4\,^0/_0$  und steigen in einem Falle bis zu 17 $\,^0/_0$  an. Die nach der Grösse der y geordneten Oxyde bilden folgende Reihe: SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BaO, ZnO, Na<sub>2</sub>O, PbO, CaO, K<sub>2</sub>O.

Das Verhältnis von Druck und Zugfestigkeit ist in der Tabelle in doppelter Weise angegeben. Unter  $\alpha$  steht der Quotient aus dem Mittelwert der Druckfestigkeit und dem Mittelwert der Zugfestigkeit; unter b der Quotient aus dem Mittelwert der Druckfestigkeit und dem Maximalwert der Zugfestigkeit. Die grossen Unterschiede innerhalb beider Zahlenreihen finden ihre Erklärung in der mannigfaltigen Zusammensetzung der Glasarten.

71. Aeltere Beobachtungen über Festigkeit des Glases liegen in nur geringer Zahl vor und sind ohne Angaben über die chemische Zusammensetzung der untersuchten Glasarten mitgeteilt 1). Vergleiche seien hier die Untersuchungen herangezogen, die J. v. Kowalski an dünnen Glasstäbchen ausführte<sup>2</sup>). Die Stäbchen waren "aus einem Gusse, der frei von Blasen war, gezogen und dann recht vorsichtig und langsam gekühlt." Ihr Querschnitt erwies sich als nahezu elliptisch, mit sehr geringem Unterschiede der beiden Hauptachsen. Für die Zugfestigkeit ergab sich in 30 Versuchen als Maximum der Wert 8,981 kg mm<sup>-2</sup>, als Minimum 8,628 kg mm<sup>-2</sup>, als Mittel 8,767 kg mm<sup>-2</sup>. Für die Druckfestigkeit wurde in 14 Versuchen als Mittel nur der Betrag von 37,700 kg mm<sup>-2</sup> und als Maximum nicht mehr als 42,063 kg mm<sup>-2</sup> gefunden. Der Umstand, "dass v. Kowalski bei der Untersuchung der Druckfestigkeit die Glasstäbchen zwischen zwei Kupferplatten stellte, ist wohl nicht ausreichend, um die Kleinheit der Werte zu erklären; vielmehr scheint v. Kowalski bei seinen Versuchen den Druck nur so weit gesteigert zu haben, bis der erste Bruch des Stäbchens parallel der Druckrichtung eintrat, und diesen Druck (berechnet pro Flächeneinheit) als Druckfestigkeit zu betrachten. Die so bestimmte Druckfestigkeit stellt dann eine

<sup>1)</sup> W. u. Sch. I. 697 ff.

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 36. 307. (1887.)

ganz andere Grösse dar, als die, bei der der Druck so weit gesteigert wurde, bis eine Zerstäubung der ganzen Glasmasse erfolgte . . . " 1).

Ausserdem hat v. Kowalski auch noch Beobachtungen über die Biegungs- und die Torsionsfestigkeit der Glasstäbchen angestellt. Aus 29 Biegungsversuchen ergab sich, dass die Zugspannung an der konvexen Seite der gebogenen Stäbchen im Mittel den Wert 8,794 kg mm<sup>-2</sup> erreichte. Ueber die Festigkeit bei der Torsion wurden 33 Versuche ausgeführt. Die grösste Spannung findet hier am Ende der kleinen Achse der Querschnittsellipse statt, wo die Dilatationsrichtung mit der Längsachse des Stäbchens einen Winkel von 45° bildet. Die Werte, die diese Spannung erreichte, betrugen im Mittel 10,142 kg mm<sup>-2</sup>.

Aus allen Versuchen wurde schliesslich noch die grösste lineare Dilatation berechnet, die das Glas erfahren hatte. Bei den Zerreissungsversuchen erfolgt diese in der Richtung der Stäbchenachse. Bei dem auf zwei Schneiden ruhenden und in der Mitte belasteten Stäbchen findet die grösste Dilatation in dem niedrigsten Punkte statt und ist der ursprünglichen Achse parallel. Bei der Torsion tritt sie am Ende der kleinen Achse der Querschnittsellipse auf, und ihre Richtung bildet mit der Längsrichtung einen Winkel von 45°. Beim Zusammendrücken endlich erfolgt sie senkrecht zur Druckrichtung. Es ergaben sich folgende Werte:

bei einseitigem Zug . . 0,00131 bei der Biegung . . . 0,00132 bei der Torsion . . . 0,00183 beim Zusammendrücken . 0,00129

Hiernach würde das Glas bei Torsion eine erheblich grössere Dehnung ertragen als bei Zug, Biegung und Druck.

Abnahme der Festigkeit bei höherer Temperatur. In einer späteren Arbeit hat v. Kowalski noch einige Beobachtungen über die Biegungs- und Torsionsfestigkeit des Glases bei hohen Temperaturen mitgeteilt<sup>2</sup>). Das Material war dasselbe wie bei den früheren Versuchen. Die Biegungsbeobachtungen ergaben als Mittel aus je 18 Versuchen:

Temperatur	Grösste Spannung	Grösste lineare Dilatation
I 2 <sup>0</sup>	8,794 kg/mm <sup>2</sup>	0,00132
1000	8,701	0,00145
150°	8,639	0,00156
2000	8,604	0,00162

<sup>1)</sup> W. u. Sch. I. 727.

<sup>2)</sup> Ann. der Phys. u. Chem. 39. 155. (1890.)

Die Torsionsbeobachtungen lieferten folgende Mittel aus je 11 Versuchen:

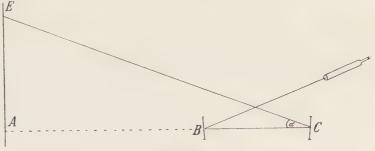
120	10,142 kg/mm²	0,001837
$78^{0}$	9,182	0,001872
1000	9,006	0,001901

72. Der Elasticitätskoefficient. Die erste systematische Untersuchung über die Elasticität des Glases haben Winkelmann und Schott ausgeführt<sup>1</sup>), indem sie für 19 verschiedene Glasarten: 19—29 und 31—38, die Elasticitätskoefficienten bestimmten. Für die ersten 16 Gläser: 19—29 und 31—35, wurden die Werte aus Biegungsbeobachtungen berechnet.

Wird ein Stab von rechteckigem Querschnitt auf zwei feste Schneiden gelegt und in der Mitte belastet, so erfährt er eine Durchbiegung, bei der sich jede Stabhälfte um einen gewissen Winkel  $\varphi$  dreht. Ist dieser Winkel bekannt, so berechnet sich der Elasticitätskoefficient E aus der Formel:

$$E = \frac{3}{4} \frac{l^2}{a^3 b} \cdot \frac{P}{t g \varphi}, \quad . \quad . \quad (1.)$$

worin l den Abstand der beiden festen Schneiden, a die Höhe und b die Breite des Stabquerschnittes, P die Belastung des Stabes bezeichnet. Zur Bestimmung von  $tg \varphi$  hat A. König folgende Methode vorgeschlagen  $^2$ ). Die beiden Enden des Stabes tragen zwei Spiegel, die zusammen einen nach oben offenen Winkelspiegel von sehr kleiner Oeffnung bilden. Ein vom Punkte E (Fig. 17) einer ent-



Figur 17.

fernten Skala kommender Lichtstrahl gelangt dann nach zweimaliger Reflexion, in C und in B, durch ein Fernrohr zum Auge. Indem

<sup>1)</sup> W. u. Sch. I. 700.

Ann. d. Phys. Chem. 28. 108. (1886); auch: Kohlrausch, Prakt. Physik,
 II. und: Winkelmann, Handb. d. Phys. I. 263.

nun der Stab sich durchbiegt, beobachtet man im Fernrohr eine Verschiebung v des anvisierten Skalenpunktes. Da die Oeffnung des Spiegels sich um  $2 \varphi$  verkleinert, dreht sich EC um  $4 \varphi$ , was eine Verschiebung an der Skala um:

$$D tg a - D tg (a - 4 \varphi)$$

zur Folge hat, wenn man AC=D setzt. Ausserdem senkt sich EC um  $dtg \circ \varphi$ , wenn BC=d gesetzt wird, weil der einmal reflektierte Strahl sich um  $over \circ \varphi$  dreht. Daraus ergiebt sich für die Verschiebung  $over \circ \varphi$  der Wert:

$$v = D \operatorname{tg} a - D \operatorname{tg} (a - 4 \varphi) + d \operatorname{tg} 2 \varphi \quad . \quad . \quad (2.)$$

Ist  $\alpha$  so klein, dass  $\alpha - 4 \varphi = 0$  gesetzt werden darf, so wird:

$$v = D tg 4 \varphi + d tg 2 \varphi$$

oder auch, mit Rücksicht auf die geringe Grösse von  $\varphi$ :

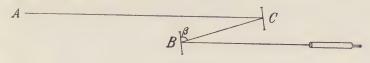
$$v = (4D + 2d) tg \varphi$$
 . . . (3.)

Aus (1.) und (3.) ergiebt sich dann:

$$E = 3\left(D + \frac{1}{2}d\right)\frac{l^2}{a^3b} \cdot \frac{P}{v} \quad . \quad . \quad (4.)$$

Die Anwendung dieser von König angegebenen Gleichung erwies sich im vorliegenden Falle als unzulässig. Der Abstand l der als Lager dienenden Schneiden betrug nämlich nur 100 mm, da es bei manchen Glasarten Schwierigkeit gehabt hätte, Stäbe von mehr als 120 bis 130 mm Länge herzustellen. Unter diesen Umständen war der Neigungswinkel a des von der Skala kommenden und über den nächsten Spiegel hinweggehenden Strahles gegen die Horizontale nicht so klein, dass a-4  $\varphi=0$  gesetzt werden durfte.

Da eine genauere Berechnung nach der Gleichung (2.) weitläufig ist, wurde die Versuchsanordnung in der durch Fig. 18 ange-



Figur 18.

deuteten Weise abgeändert. Die beiden Spiegel sind etwas schräg gestellt, und der von der Skala kommende Lichtstrahl geht seitlich an dem nächsten Spiegel vorbei. Es genügt dann, in der Gleichung (4.) an die Stelle von v zu setzen:  $v/\sin\beta$ , wodurch die zur Berechnung des Elasticitätskoefficienten dienende Formel übergeht in:

$$E = 3\left(D + \frac{d}{2}\right)\frac{l^2}{a^3b} \cdot \frac{P}{v} \cdot \sin\beta \quad . \quad . \quad (5.)$$

Hovestadt, Jenaer Glas.

Dabei kann die Einstellung so getroffen werden, dass.

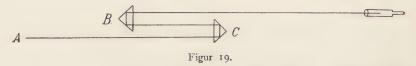
$$\cos \beta = \frac{\varepsilon}{2 d}$$

wird, wenn ε die Spiegelbreite bezeichnet.

Die wichtigste Fehlerquelle bei dieser Berechnung bildet eine ungenaue Messung der Querschnittshöhe a der Glasstäbe, da diese Grösse mit der dritten Potenz in die Formel (5.) eingeht. Sie wurde an je 15 verschiedenen Stellen, die gleichmässig über die Oberfläche des Stabes verteilt waren, mit Hülfe des Abbeschen Dickenmessers bestimmt; bei der Berechnung des Mittels wurde den drei Werten, die der Stabmitte entsprachen, das doppelte Gewicht gegeben. Nimmt man an, dass in Fällen, wo die einzelnen Dickenmessungen erhebliche Differenzen (etwa von 0,1 mm) aufweisen, der berechnete Mittelwert von a mit einem Fehler von 0,02 mm behaftet sei, so zieht das einen Eehler von 2% in dem Elasticitätskoefficienten nach sich, da rund a=3 mm ist.

Von den noch übrig bleibenden 3 Glasarten: 36, 37, 38 wurden die beiden ersten, die nicht in Stabform hergestellt werden konnten, nach der Kundt schen Methode zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit 1) und das letzte (Thermometernormalglas) sowohl nach dieser Methode als auch durch Biegungsbeobachtungen untersucht.

Eine zweite Untersuchung ist später von Winkelmann durchgeführt. Hauptzweck der Arbeit war, zu ermitteln, wie sich der Elasticitätskoefficient des Glases mit steigender Temperatur ändert. Die erste Beobachtungsreihe <sup>2</sup>), die sich auf gewöhnliche Temperatur bezieht, ist mit den früher erhaltenen Resultaten vergleichbar. Geprüft wurden, und zwar durch Biegungsbeobachtungen, <sup>23</sup> Glasarten, nämlich: <sup>19-38</sup>, mit Ausnahme von <sup>20</sup>, <sup>24</sup>, <sup>27</sup>, <sup>36</sup>, <sup>37</sup>, ferner <sup>84-91</sup>. Mit Rücksicht auf die bei höheren Temperaturen anzustellenden Beobachtungen erfuhr die Versuchsanordnung eine Abänderung. Die beiden Spiegel wurden durch zwei rechtwinkelige Glasprismen, <sup>C</sup> und <sup>B</sup> (Fig. <sup>19</sup>), ersetzt, deren brechende Kanten vertikal standen. Der



von der Skala kommende Lichtstrahl wird erst in C, dann in B zweimal total reflektiert und tritt dann in der ursprünglichen Richtung,

<sup>1)</sup> Kohlrausch, Prakt. Phys. 37.

<sup>2)</sup> W. II. 119.

aber parallel verschoben, in das Fernrohr ein. Für die Berechnung des Elasticitätskoefficienten ist hierbei die Gleichung (4.) anzuwenden, da man in (2.) den Wert a = 0 einzusetzen hat.

Die Ergebnisse beider Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle vereinigt, indem unter  $E_1$  die der ersten, unter  $E_2$  die der zweiten angegeben sind.

W.	$E_1$	$E_2$	W.	$E_1$	$E_2$
19 = 5 20 21 22 = 2 23 24 25 26 27 28 29 = 8	7296 kg/mm <sup>2</sup> 5088 5474 4699 7952 5389 6498 5467 6780 6626 6514	7563 kg/mm²	33 34 35 = 7 36 37 = 12 38 = 6 84 85 86 87 88	5512 kg/mm² 7001 7077 7260 7232 7340 — — — —	7180 7314 — 7465 7401 7416 6097 7971
30 = 10 $31 = 13$ $32$	6296 5862	6014 6373 5843	90 91	_ _ _	7461 7186 6338 6572

In der Tabelle sind die Dimensionen der Glasstäbe nicht mit angegeben. Bei den unter  $E_1$  verzeichneten Werten lag die Höhe a des Querschnittes zwischen 2,695 und 4,335 mm, die Breite b zwischen 9,269 und 16,384 mm; im Mittel war rund a=3 mm, b=15 mm. Bei den Stäben, mit denen die Werte  $E_2$  gewonnen wurden, lag a zwischen 3,176 und 4,044 mm, b zwischen 8,484 und 16,091 mm; im Mittel war rund a=3.5 und b=15 mm.

Vergleicht man die für dieselbe Glasart angegebenen Werte von  $E_1$  und  $E_2$ , so finden sich einzelne nicht geringe Unterschiede, die ihre Erklärung in folgenden Umständen finden.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Unsicherheit in der Bestimmung der Höhe des Stabquerschnittes einen Maximalfehler von 2  $^0/_0$  im Werte des Elasticitätskoefficienten hervorrufen kann.

Das Glas 19 der ersten Untersuchung stammte aus einer andern Schmelzung als das der zweiten; es ist möglich, dass infolgedessen ein kleiner Unterschied in der thatsächlichen Zusammensetzung bestand, besonders in Bezug auf den Borsäuregehalt. Auch das Glas 22 war aus zwei verschiedenen Schmelzungen hervorgegangen.

Die Gläser 34 und 35 zeigten Spannungen, die die Elasticitätskoefficienten erheblich beeinflussen.

Das Glas 38 enthielt blasige Streifen, war also nicht vollkommen homogen.

Abhängigkeit des Elasticitätskoefficienten von der chemischen Zusammensetzung. Auch beim Elasticitätskoefficienten wurde der Versuch gemacht, ihn durch die empirische Formel:

$$E = a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + \cdots$$

darzustellen, in der die Grössen  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ , . . . wieder die prozentische Zusammensetzung des Glases angeben. Es ergab sich, dass die unter  $E_1$  verzeichneten 19 Werte in befriedigender Weise mit Hülfe der Zahlen:

durch die obige Formel wiedergegeben werden konnten 1). Der Versuch, mit denselben Zahlen die Elasticitätskoefficienten der in der zweiten Untersuchung neu hinzugekommenen Glasarten ebenfalls zu berechnen, führt zu keinem befriedigenden Ergebnis.

Bildet man für alle 28 Gläser die vollständige Reihe der Elasticitätskoefficienten, indem man für das Glas 19 den Wert  $E_2$  wählt, im übrigen aber da, wo zwei Bestimmungen vorliegen, das Mittel aus  $E_1$  und  $E_2$  einsetzt, so lassen sich die Konstanten  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ , . . . überhaupt nicht mehr so bestimmen, dass zwischen Berechnung und Beobachtung genügende Uebereinstimmung herrscht. Winkelmann²) teilt daher die der Prüfung unterworfenen Gläser in drei Gruppen: A, B, C. Die Gruppe A umfasst die reinen Silikatgläser, die weder Borsäure noch Phosphorsäure enthalten; auch sind sie frei von Baryt und Magnesia. Die Gruppe B enthält die bleifreien Borosilikate; zugleich fehlt hier die Phosphorsäure. Zur Gruppe C gehören die noch übrigen Glasarten: Borate, bleihaltige Borosilikate und Phosphate. Für jede dieser drei Gruppen wurden die Konstanten x gesondert bestimmt, wie hier folgt:

	Werte von $x$ für die Gruppe		
	A	В	С
SiO,	70	70	70
${ m B_2O_3} \ { m ZnO}$		70 60	25
ZnO	52	100	
PbO	52 46		55
MgO		40	30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180	40 150	130

I) W. u. Sch. I. 711.

<sup>2)</sup> W. II. 122.

	Werte von $x$ für die Gruppe		
	A	В	С
$As_2O_5$	40	40	40
BaO		70	30
Na <sub>2</sub> ()	61	100	70
$K_2O$	40	70	30
CaO	70	70	
$P_2O_5$			70

Die mit Hülfe dieser Zahlen berechneten Werte der Elasticitätskoefficienten sind in der folgenden Zusammenstellung angegeben und mit den Beobachtungswerten verglichen.

	Elasticitätskoefficient in kg pro mm²		
	beobachtet	berechnet	beobber.
Gruppe A	•		
20	5088	5080	+000
24	5389	5614	<b>—</b> 4
25	6632	6619	+0
26	5464	5536	— 1
29 = 8	6576	6644	— I
30 == 10	6014	6001	+ o
32	5852	. 5848	+0
33	5494	5284	+ 4
35 = 7	7195	7186	+0
91	6572	6573	0
Gruppe B			
19 = 5	7563	7560	+0
23	7972	7511	+6
28	6613	7164	_ 8
34	7090	7459	5
36	7260	7610	5
37 = 12	7232	7364	2
38 = 6	7402	7796	<del>-</del> 4
84	7401	7331	+ 1
85	7416	7269	+ 2
87	7971	7247	+9
88	7461	7071	+ 5
89	7186	7080	+ 1
Gruppe C			
2 I	5471	5521	1
22 == 2	4802	4776	+ 1
27	6780	6780	0
31 = 13	6334	6180	+ 2
86	6097	6104	0
90	6338	6363	- 0

**73.** Elasticität des Glases bei höheren Temperaturen. Wie bereits erwähnt wurde, hat Winkelmann die Biegungsbeobachtungen an Glasstäben auch auf höhere Temperaturen ausgedehnt <sup>1</sup>). Von den

<sup>1)</sup> W. II.

28 verschiedenen Glasarten, deren Elasticitätskoefficienten im vorhergehenden Artikel angegeben sind, wurden 24 dieser umfassenden weiteren Prüfung unterworfen; die 4 ausgeschiedenen sind: 20, 27, 36, 37. Die Bestimmungen reichen bis zu den Wärmegraden, bei denen die Gläser anfangen plastisch zu werden, d. h. bei den sehr schwer schmelzbaren Gläsern bis nahezu 500°.

Für diese neuen Beobachtungen wurde der früher benutzte Apparat in einem mehrwandigen und äusserlich noch mit Asbest belegten Metallgehäuse untergebracht. Zwei an ihren beiden Enden durch Glasplatten verschlossene Messingrohre waren in die Wandungen so eingeschraubt, dass sie die erforderliche Durchsicht gewährten. Das Gehäuse wurde durch einen Ring mit acht Bunsenbrennern geheizt, und die Flammengase durchstrichen den inneren Zwischenraum der Wandungen. Zur Temperaturbestimmung dienten zwei durch die oberen Gehäusewände hindurchgeführte Thermometer. Sie waren aus dem Borosilikat 59<sup>III</sup> hergestellt und in der physikalischtechnischen Reichsanstalt geprüft; ihre Teilung reichte zunächst von — 100 bis + 100, dann folgte eine Erweiterung und schliesslich eine Teilung von 1800 bis 5500. Die Thermometer tauchten bis etwa 2000 in das Gehäuse; die Temperatur des hervorragenden Fadens wurde durch ein Anlegethermometer bestimmt.

Die gewöhnlichen silberbelegten Spiegel lieferten in dem geheizten Apparat nach kurzer Zeit matte Bilder und wurden nach etwas längerer Zeit ganz unbrauchbar. Sie wurden daher durch zwei rechtwinkelige Glasprismen ersetzt, deren Wirkungsweise bereits angegeben und durch die Fig. 19 erläutert ist. Für die Prismen und ebenso für die Verschlussplatten der beiden Durchsichtsrohre eignen sich nur wenige Glasarten, da die meisten bei den hohen Temperaturen, die hier zur Anwendung kamen, matt werden oder erweichen. Das gewählte schwere Barytglas 23 bewährte sich vorzüglich.

Wenn der Apparat in der angedeuteten Weise zusammengesetzt und dann das Fernrohr bei Zimmertemperatur auf die Skala scharf eingestellt ist, so wird bei höherer Temperatur das Bild unscharf; um es wieder scharf zu erhalten, muss man die Skala weiter entfernen. Die Erklärung für diese Erscheinung fand Winkelmann in folgendem Umstande. Die Durchsichtsrohre werden von den aufsteigenden Flammengasen unmittelbar berührt und erhitzt. Infolgedessen sind die eingesetzten Verschlussplatten am Rande heisser als in der Mitte. Diese Temperaturdifferenz bringt eine doppelte Wirkung hervor: einmal verwandeln sich die vorher planparallelen Glasplatten in bikon-

kave Linsen, dann aber nimmt auch noch der Brechungsindex des Glases von der Mitte nach dem Rande hin zu 1). Auch diese zweite Zustandsänderung für sich lässt die Platten wie Zerstreuungslinsen wirken. (Art. 9.) Winkelmann zeigt durch Rechnung, dass die thatsächlich beobachtete Wirkung Temperaturdifferenzen voraussetzt, die recht wohl möglich sind. Auch konnte die Richtigkeit der Erklärung durch besondere Kontrollversuche, die mit einem der beiden Durchsichtsrohre gesondert ausgeführt wurden, bestätigt werden.

Wenn die Biegungsbeobachtungen bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden, so spielt die elastische Nachwirkung keine ins Gewicht fallende Rolle. Anders ist es bei höherer Temperatur; hier kann der im Fernrohr anvisierte Skalenpunkt nach eingetretener Belastung oder Entlastung sich noch minutenlang merklich verschieben. Da diese Nachwirkung in den ersten Sekunden am stärksten ist, so können zuverlässige Bestimmungen nur dadurch gewonnen werden, dass man die Beobachtung unmittelbar nach der Belastung oder Entlastung des Glasstabes ausführt. Es wurde deshalb die Senkung und Hebung des belastenden Gewichtes einem Gehülfen übertragen, der sie durch eine einfache Hebelvorrichtung in einem Bruchteile einer Sekunde auszuführen im Stande war; der Beobachter blieb dauernd am Fernrohr.

Endlich ist noch auf die thermisch-elastische Nachwirkung Rücksicht zu nehmen. Wenn ein Glas zunächst bei gewöhnlicher Temperatur untersucht ist und dann auf höhere Temperaturen erwärmt wird, so zeigt es nach der Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur eine geringere Durchbiegung, also einen grösseren Elasticitätskoefficienten, als vor der Erwärmung. War das Glas nur einmal erhitzt, so ist der neue Elasticitätskoefficient überdies mit der Zeit veränderlich; erst nach mehrfachen Erwärmungen wird er für die nächste Zeit konstant. Um daher vergleichbare Werte für niedere und höhere Temperaturen zu erhalten, wurden die Erwärmungen und Abkühlungen bei jedem Glase so lange fortgesetzt, bis sich bei gewöhnlicher Temperatur ein nicht mehr veränderlicher Wert des Elasticitätskoefficienten ergab.

Darstellung der Versuchsergebnisse. Von den 24 Gläsern, die in der angegebenen Weise geprüft wurden, zeigten nur 9 eine lineare Abhängigkeit der Elasticitätskoefficienten von der Temperatur; bei den übrigen nimmt der Elasticitätskoefficient mit steigender Temperatur

<sup>1)</sup> Für das Glas 23 ist nach Beobachtungen von Reed  $n_D=1,60982$  bei 10 $^0$  und  $n_D=1,61194$  bei 404 $^0$ . Vgl. Art. 28.

schneller ab. Winkelmann wählte zur Wiedergabe seiner Beobachtungen die Formel:

$$E_t = E_{20} [I - \alpha (t - 20)^{\beta}], \quad . \quad . \quad (I.)$$

worin  $E_t$  und  $E_{20}$  die Werte des Elasticitätskoefficienten bei der Temperatur t und bei 20° bezeichnen. Die beiden Konstanten  $\alpha$  und  $\beta$  finden sich in folgender Weise. Aus der Gleichung (1.) geht hervor:

$$\log \alpha + \beta \log (t - 20) = \log \left( \mathbf{I} - \frac{E_t}{E_{20}} \right) \cdot$$

Nun ist aber nach der Gleichung (4.) des Art. 72:

$$\frac{E_t}{E_{20}} = \frac{v_{20}}{v_t},$$

wenn  $v_t$  und  $v_{20}$  die an der Skala bei den Temperaturen t und 200 beobachteten Verschiebungen sind. Demnach wird:

$$\log a + \beta \log (t - 20) = \log \left( \mathbf{1} - \frac{v_{20}}{v_t} \right) \quad : \quad . \quad . \quad (2.)$$

Setzt man in diese Gleichung die bei  $20^0$  und bei zwei passend gewählten höheren Temperaturen gefundenen Beträge der Verschiebung ein, so erhält man zwei Gleichungen, aus denen sich  $\alpha$  und  $\beta$  berechnen lassen.

In der folgenden Tabelle stehen neben den der Winkelmannschen Zählung entsprechenden Nummern der 24 Glasarten zunächst die Werte  $E_{20}$ , wie sie nach wiederholter Erwärmung und Abkühlung

W.	$E_{20}$	log a	log β	Höchste Temp.
19 = 5	7672 kg/mm <sup>2</sup>	0,01760 — 9	0,42810	482 0
2 I	5606	0,45239 - 15	0,70586	383
22 == 2	5023	0,44871 — 4	0	281
23	8146	0,32998 5	0,09364	486
24	5433	0,89662 — 13	0,64253	413
25	6983	0,91177 — 5	0,06481	409
26	5505	0,49224 24	0,94544	340
28	6669	0,57519 - 4	0	394
29 = 8	6650	0,40100 - 15	0,71706	433
30 == 10	6159	0,69552 — 5	0,11280	455
31 = 13	6441	0,22967 — 6	0,25523	412
32	5885	0,19312 — 4	0	417
33	5494	0,63418 8	0,40114	357
34	7349	0,11394 — 5	0	482
35 = 7	7524	0,54267 5	0,08213	460
38 = 6	7649	0,43533 6	0,23175	426
84	7564	0,09160 11	0,55261	407
85	7589	0,92267 — 6	0,16550	427
86	6218	0,97275 — 10	0,49890	374
87	8340	0,24797 — 4	0	447
88	7551	0,35218 — 4	0	475
89	7234	0,36922 4	0	433
90	_	0,61595 — 4	O	434
91	6687	0,61805 4	0	448

gefunden wurden. Dann sind die Beträge von  $\log \alpha$  und  $\log \beta$  aufgeführt und schliesslich noch die höchsten Temperaturen angegeben, auf die die Gläser erhitzt, und die bei der Berechnung der beiden Konstanten zu Grunde gelegt wurden.

Nachdem die Werte von a und  $\beta$  gefunden sind, kann man sie benutzen, um innerhalb ihres Gültigkeitsbereiches die Grösse I —  $E_t/E_{20}$  nach der Gleichung:

$$\log\left(\mathbf{1}-\frac{E_t}{E_{20}}\right) = \log \alpha + \beta \log (t-20)$$

zu berechnen. Diese Rechnung hat Winkelmann für die Temperaturen:  $100^{0}$ ,  $200^{0}$ ,  $300^{0}$ ,  $400^{0}$ ,  $500^{0}$  ausgeführt. Die dabei erhaltenen Zahlen liefern durch Multiplikation mit 100 die Beträge, um die der Elasticitätskoefficient beim Erwärmen abgenommen hat, ausgedrückt in Prozenten von  $E_{20}$ . Diese Beträge sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

	$({\bf 1} -\!\!\!\! - E_f/E_{20}) \cdot {\bf 100}$						
W.	1000	200 <sup>0</sup>	300°	400 º	500 °		
19 = 5	0,01	0,11	0,38	0,85	1,95		
2 I	0,00	0,08	0,76	3,61			
22 == 2	2,25	5,06	7,87				
23	0,49	1,34	2,32	3,39	4,53		
24	0,02	0,63	4,37	16,60			
25	1,32	3,38	5,66	8,07			
26	0,00	0,02	1,18	_			
28	3,01	6,77	10,53	14,29	_		
<b>2</b> 9 == 8	0,00	0,14	1,44	7,05			
30 == 10	1,45	4,16	7,39	10,97	14,86		
31 = 13	0,45	1,94	4,31	7,46	_		
32	1,25	2,81	4,37	5,93			
33	0,27	2,06	6,27	_			
34	0,10	0,23	0,36	0,49	0,62		
35 = 7	0,69	1,85	3,16	4,57	6,06		
38 = 6	0,50	1,91	4,17	6,82			
84	0,01	0,14	0,67	2,00			
85	0,51	1,67	3,20	5,01			
86	0,09	1,22	4,92		_		
87	1,42	3,19	4,96	6,73	_		
88	1,80	4,05	6,30	8,55	10,80		
89	1,87	4,21	6,55	8,89			
90	3,30	7,43	11,56	15,69	_		
91	3,32	7,47	11,62	15,76	_		

Für das Glas 22 mit 69,1% Borsäure und ebenso für die Gläser: 26, 33, 86 mit grösserem Gehalt an Bleioxyd sind für 400% keine Werte mitgeteilt, weil die Beobachtungen hierzu nicht genügend hoch hinaufgehen konnten. Für 500% sind nur bei den 6 Gläsern: 19, 23, 30, 34, 35, 88 Werte angegeben; die meisten Gläser erweichen bei dieser Temperatur oder sind doch dem Erweichungszustande nahe.

Bemerkungen zu den Versuchsergebnissen. Setzt man der Kürze wegen:

$$1 - \frac{E_t}{E_{20}} = Q,$$

so geht die Gleichung (1.) über in:

$$Q = \alpha (t - 20)^{\beta}$$
 . . . (3.)

Bei 9 Gläsern ist  $\beta = 1$ ; hier gehört also bei allen Temperaturen zu dem grösseren  $\alpha$  das grössere Q. Ordnet man diese 9 Glasarten nach steigenden Werten von  $\alpha$ , so erhält man die Reihenfolge: 22, 28, 32, 34, 87, 88, 89, 90, 91.

Das gegenseitige Verhalten zweier Glasarten, die sich in den Werten von  $\beta$  unterscheiden, ergiebt sich durch folgende Ueberlegung. Es seien die dem einen Glase entsprechenden Grössen:  $Q_1$ ,  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$ , die dem andern zugeordneten:  $Q_2$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_2$ , und etwa  $\beta_1 > \beta_2$ . Die Gleichung (3.) liefert dann für eine bestimmte Temperatur  $\vartheta$  gleiche Werte von  $Q_1$  und  $Q_2$ . Diese Temperatur hängt von den vier Konstanten ab; es ist:

$$log(\vartheta-20) = \frac{log a_1 - log a_2}{\beta_2 - \beta_1}.$$

Nun folgt aber aus der Gleichung (3.):

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\beta}{t - 20} \cdot Q$$

und demnach ist bei der Temperatur  $\vartheta$ .

$$\frac{dQ_1}{dt} > \frac{dQ_2}{dt}$$

weil  $\beta_1 > \beta_2$  ist. Die beiden Gläser wechseln also bei der Temperatur  $\vartheta$  ihre Stellung zu einander: unter  $\vartheta$  ist  $Q_1 < Q_2$ , über  $\vartheta$  dagegen  $Q_1 > Q_2$ . Selbstverständlich ist nur dann zu erwarten, dass für  $t = \vartheta$  wirklich  $Q_1 = Q_2$  werde, wenn der berechnete Wert von  $\vartheta$  innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Gleichung (3.) liegt.

Einfluss der chemischen Zusammensetzung. Der Versuch, die Konstanten  $\alpha$  und  $\beta$  der Gleichung (3.) als lineare Funktionen der Prozentsätze darzustellen, mit denen die verschiedenen Oxyde in den Glasarten vertreten sind, führt zu keinem befriedigenden Ergebnisse. Beschränkt man die Betrachtung auf die Gläser, bei denen  $\beta=1$  ist, so zeigt das Glas mit grösserem  $\alpha$  bei allen Temperaturen die stärkere prozentische Abnahme des Elasticitätskoefficienten. Schliesst man in der nach steigendem  $\alpha$  geordneten Reihe dieser Gläser das Borat 22 aus, so sind die letzten 6 Glieder der Reihe Borosilikate,

in denen Kali und Natron zugleich vorkommen. Vergleicht man nun diese 6 Glasarten: 87, 88, 89, 28, 90, 91 in Bezug auf ihren Gehalt an Borsäure mit einander, so kann man mit Winkelmann die Vermutung aussprechen: "dass das gleichzeitige Auftreten grösserer Mengen Na<sub>2</sub>O und K<sub>2</sub>O die Aenderung des Elasticitätskoefficienten mit der Temperatur begünstige, dass aber der Eintritt der Borsäure in diesem Falle wieder abschwächend wirke 1)."

Wenn man die 15 Gläser, bei denen nicht  $\beta=1$  ist, nach steigendem  $\beta$  ordnet, so erhält man die Folge: 25, 35, 23, 30, 85, 38, 31, 33, 19, 86, 84, 24, 21, 29, 26. Ordnet man nach fallendem  $\alpha$ , so erhält man bis auf einen kleinen Unterschied genau dieselbe Reihe, indem nur das Glas 30 an die zweite Stelle rückt. Diesem einförmigen Gange der beiden Konstanten  $\alpha$  und  $\beta$  entspricht durchaus kein einseitiger Gang in der chemischen Zusammensetzung. So ist z. B. 31 das einzige Phosphat der ganzen Reihe. Es kann noch darauf hingewiesen werden, dass die bleihaltigen Gläser in der nach steigendem  $\beta$  geordneten Reihe sich ganz vorwiegend am Schlusse ansammeln, wobei sie sich indessen nicht nach der Höhe des Bleigehaltes ordnen; denn danach würden sie ansteigend die Reihe bilden: 29, 21, 86, 24, 26, 33. Das Glas 90 mit allerdings nur 2,5% Bleioxyd bildet eine Ausnahme, da es zu den Gläsern gehört, bei denen  $\beta=1$  ist.

**74.** Bedeutung der thermischen Ausdehnung für die Bestimmung der Elasticitätskoefficienten. Bei der bisherigen Berechnung der Elasticitätskoefficienten E nach der Gleichung (4.) des Art. 72 ist die Veränderlichkeit der Dimensionen a, b, l mit der Temperatur nicht berücksichtigt. Bezeichnet man den für die thermische Ausdehnung korrigierten Wert des Elasticitätskoefficienten mit E' und, wie bisher, den nicht korrigierten mit E, so wird:

$$\frac{E_t'}{E_0'} = \frac{E_t}{E_0} \cdot \frac{l_t^2}{l_0^2} \cdot \frac{a_0^3 b_0}{a_t^3 b_t}, \quad . \quad . \quad . \quad (1.)$$

wobei die Indices sich auf die Temperatur beziehen.

Die den Glasstab tragenden Schneiden, deren Abstand l ist, waren auf einem massiven Messingapparat montiert. Ist also  $\alpha$  der lineare Ausdehnungskoefficient des Messings, so ist:

$$l_t = l_0 (1 + \alpha t).$$

Bezeichnet  $\beta$  den linearen Ausdehnungskoefficienten des angewandten Glases, so gelten entsprechende Gleichungen für  $a_t$  und  $b_t$ ; führt man

<sup>1)</sup> W. II. 131.

diese drei Werte in die Gleichung (1.) ein und vernachlässigt man dabei alle Glieder, die in Bezug auf  $\alpha$  und  $\beta$  vom zweiten oder von höherem Grade sind, so erhält man:

$$\frac{E_t'}{E_0'} = \frac{E_t}{E_0} \left[ \mathbf{1} + (2\alpha - 4\beta) t \right] \quad . \quad . \quad (2.)$$

Die Koefficienten  $\beta$  sind im allgemeinen nur für das Intervall von o $-100^{\circ}$  bekannt, weshalb eine vollständige Durchführung der Korrektur nicht möglich ist. Dagegen lässt sich auf folgendem Wege ein Urteil über ihre Grössenordnung und ihren Verlauf gewinnen 1).

Nach Beobachtungen von Le Chatelier<sup>2</sup>) ist der mittlere lineare Ausdehnungskoefficient des Messings für das Temperaturintervall:

Nimmt man also an, der dem Intervall von o<sup>0</sup> bis  $t^0$  zugeordnete mittlere Ausdehnungskoefficient  $\alpha_{0,t}$  wachse proportional der Temperatur t, so erhält man:

				$a_{0,t} \cdot 10^7$
von	$0^{0}$	bis	1000	190
			2000	195
			300°	201
			400°	207
			500°	213

Ferner fanden Dulong und Petit<sup>3</sup>) für den mittleren Ausdehnungskoefficienten  $\beta_{0,t}$  eines nicht näher bestimmten Glases zwischen o<sup>0</sup> und  $t^0$  die Beziehung:

$$3 \beta_{0,t} = 0,0000251 + 10^{-11} \cdot 6 t^2,$$

wobei die Beobachtungen bis 300° reichen. Benutzt man diese Gleichung bis zu 500°, so ergiebt sich:

-,		8		
				$\beta_{0,t} \cdot 10^7$
von	$o_0$	bis	1000	257
			2000	275
			3000	305
			4000	347
			500°	401

<sup>1)</sup> W. II. 133. Einige unerhebliche Abweichungen der dort angegebenen Zahlenwerte von den hier berechneten sind für das Ergebnis belanglos.

<sup>2)</sup> Compt. Rend. 108. 1096. (1889); Beiblätter zu den Ann. d. Phys. u. Chem. 13. 644.

<sup>3)</sup> Winkelm. Handbuch II. 2. 48.

Macht man von diesen Werten für  $\alpha$  und  $\beta$  Gebrauch, so erhält man:

t	$(2 \alpha - 4 \beta) t \cdot 10^5$
1000	+ 37
2000	+ 46
3000	<del>- 14</del>
400 <sup>0</sup>	— 196
500 <sup>0</sup>	<del>- 545</del>

Demnach würde also für die in Betracht kommende Glasart bei einer zwischen 200° und 300° liegenden Temperatur das Verhältnis  $E_t'/E_0'$  denselben Wert haben wie  $E_t/E_0$ ; bei niedrigeren würde es grösser, bei höheren kleiner sein als dieses.

Aus der Gleichung (2..) folgt weiter:

$$\frac{E_t'}{E_{20}'} = \frac{E_t}{E_{20}} [1 + (2\alpha - 4\beta)_t \cdot t - (2\alpha - 4\beta)_{20} \cdot 20],$$

worin  $(2\alpha-4\beta)_{\ell}$  für das Intervall von o° bis  $\ell$ ° und  $(2\alpha-4\beta)_{20}$  für das Intervall von o° bis 20° zu nehmen ist. Diese Gleichung würde zur Korrektur der in der Tabelle S. 169 zusammengestellten Werte für die prozentische Abnahme der Elasticitätskoefficienten bei steigender Temperatur dienen, sobald die Ausdehnungskoefficienten der verschiedenen Glasarten in genügendem Umfange bekannt wären. Am meisten Interesse würde diese Korrektur für Gläser haben, deren Elasticitätskoefficienten mit wachsender Temperatur die geringste Abnahme zeigen. Um für das in dieser Beziehung ausgezeichnete Glas 34 wenigstens eine überschlägige Rechnung auszuführen, kann man mit Winkelmann in folgender Weise verfahren.

Aus der chemischen Zusammensetzung des Glases 34 würde sich für das Intervall von  $0^0$  bis  $100^0$  sein linearer Ausdehnungskoefficient zu 0,0000061 ergeben. Betrachtet man diesen Wert als konstant und benutzt für  $\alpha$  die oben angegebenen Werte, so geht die vorstehende Gleichung über in:

$$\frac{E_t'}{E_{20}'} = \frac{E_t}{E_{20}} [1 + (2\alpha - 4\beta) \cdot t - 25 \cdot 10^{-5}].$$

Aus dieser erhält man dann:

Glas Nr. 34.

		OT.
t	$(\mathbf{I} - E_t/E_{20}) \cdot \mathbf{Ioo}$	$(I - E_t'/E_{20}') \cdot Ioo$
$100_{0}$	0,10	· O,O I
200	0,23	0,04
300	0,36	0,09
400	0,49	— o,16
500	0,62	o,26°

Diese Korrektur würde also zu einem mit steigender Temperatur wachsenden Elasticitätskoefficienten führen; doch ist die der Rechnung zu Grunde liegende Annahme, dass der Ausdehnungskoefficient des Glases konstant sei, höchst unwahrscheinlich, vielmehr wird er mit der Temperatur wachsen. Beschränkt man dem entsprechend die Gültigkeit des Koefficienten 0,0000061 auf den Bereich von 0° bis 100°, so braucht dieser Wert für das Intervall von 0° bis 500° noch nicht um  $25^{\circ}/_{0}$  erhöht zu werden, wenn  $E_{500}$  gleich  $E_{20}$  werden soll.

Es ist hiernach wahrscheinlich, dass das Glas 34 seinen Elasticitätskoefficienten mit steigender Temperatur kaum merklich ändert. Dasselbe gilt wohl auch von dem Glase 19. Für die übrigen Gläser wäre die Kenntnis der Ausdehnungskoefficenten bei höheren Temperaturen erwünscht, um die erforderliche Korrektionsrechnung ausführen zu können.

75. Untersuchungen über die Härte des Glases und über die mit der Härte mehr oder weniger verwandten Eigenschaften verdankt man F. Auerbach<sup>1</sup>). Seine Beobachtungen erstrecken sich (über die Mineralien der Härteskala von Mohs, ausgenommen Diamant und Talk, und) über 14 Glasarten. Die chemische Zusammensetzung dieser Gläser ist in der folgenden Tabelle, mit Ausnahme des in der fortlaufenden Reihe unter 11 aufgeführten, vorweg angegeben.

Au	erb.	w.	SiO2	$B_2O_3$	ZnO	PbO	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_8$	$As_2O_5$	BaO	Na <sub>2</sub> O	$K_2O$	CaO	$P_2O_8$	$\mathrm{Mn_2O_3}$
I	II	_	69,0	2,5	_			0,4		4,0	16,0	8,0		0,1
2	I	33	29,3			67,5		0,2			3,0	_		
3	III		70,25	10,0				0,2		10,0	9,5	_		0,05
4	IV	20	20,0			80,0		-				m name		
5 6		5	71,0	14,0			5,0			10,0				
6	_	25	70,6	-	12,0		_	0,4	_	17,0			_	_
7	_	23	34,5	10,1	7,8		5,0	0,5	42,0		_		-	0,1
8		2	_	69,1			18,0	0,2	4,7	8,0				-
9		2 I	32,7	31,0		25,0	7,0	0,3		1,0	3,0		—	
10	_	26	41,0	_		51,7		0,2	_		7,0			0,1
11	******		_				_	_						
I 2	-	6	67,3	2,0	7,0		2,5		_	14,0		7,0		0,2
13		10	58,7					0,3			33,0	8,0		
14	_	13		3,0	_		8,0	1,5	28,0		-		59,5	

<sup>1)</sup> Es kommen folgende Arbeiten Auerbachs in Betracht:

<sup>1.</sup> Absolute Härtemessung. Götting. Nachr. 6. Dez. 1890.

<sup>2.</sup> Absolute Härtemessung. Ann. d. Phys. u. Chem. 43. 61. (1891.)

Härte, Sprödigkeit und Plasticität, Verhandl. d. Ges. deutsch. Naturf. u. Aerzte. 1891.

Ueber Härtemessung, insbesondere an plastischen Körpern. Ann. d. Phys. u. Chem. 45. 262. (1892.)

Die erste Spalte giebt die von Auerbach gewählte Zählung der Gläser an, die zweite zeigt die Bezeichnung, die Auerbach den zuerst untersuchten 4 Glasarten ursprünglich gegeben hatte; in der dritten Spalte sind die Nummern angegeben, die den Glasarten, soweit sie auch in den Arbeiten von Winkelmann und Schott vorkommen, dort zugeteilt waren (Art. 67). Zu bemerken ist, dass die Glasarten 4 und 8 zwar dieselbe Zusammensetzung haben wie W. 20 und 2, aber nicht derselben Schmelzung entstammten.

Das Glas 11 ist das sog. "Geräteglas", das mit 12 bezeichnete ist Thermometerglas ("Jenaer Normalglas").

Das wichtigste Ergebnis der Arbeiten Auerbachs ist die experimentelle Bestätigung und Ergänzung einer theoretischen Untersuchung von H. Hertz<sup>1</sup>) "über die Berührung fester elastischer Körper". Es empfiehlt sich daher, die Ergebnisse dieser Theorie, soweit sie hier in Betracht kommen, vorauszuschicken.

76. Berührung einer ebenen Glasplatte und einer gleichartigen Linse unter Druck. Hertz behandelt allgemein den Fall, dass zwei elastische, isotrope Körper sich in einem sehr kleinen Teile ihrer Oberfläche berühren und durch diesen Teil einen bestimmten endlichen Druck aufeinander ausüben. Die sich berührenden Oberflächen sollen vollkommen glatt sein, d. h. zwischen den sich berührenden Teilen soll nur ein senkrechter Druck stattfinden können. Das Berührungsstück nennt er die Druckfläche, seine Begrenzung die Druckfligur.

Unter diesen Voraussetzungen untersucht Hertz: Die Form der Druckfläche; die Form und Grösse der Druckfigur; die Verteilung der Druckintensität (des für die Flächeneinheit berechneten Druckes) in der Druckfläche.

Die Ergebnisse werden sehr einfach, wenn von den beiden zur Berührung gebrachten Oberflächen die eine eben, die andere eine Kugelfläche ist, und wenn ausserdem die beiden Körper gleichartig sind, d. h. aus ein und demselben Stoffe bestehen. Praktisch wird man diese Voraussetzungen erfüllen, indem man eine Linse gegen eine ebene Platte aus gleichem Stoffe presst.

<sup>5.</sup> Plasticität und Sprödigkeit. l. c. 45. 277. (1892.)

<sup>6.</sup> Ueber die Härte- und Elasticitätsverhältnisse des Glases. l. c. 53. 1000. (1894).

<sup>7.</sup> Die Härteskala in absolutem Masse. l. c. 58. 357. (1896.)

Diese 7 Arbeiten werden im folgenden nach der hier angegebenen Reihenfolge mit I—VII bezeichnet werden.

<sup>1)</sup> Journ. f. d. reine und angewandte Mathematik 92. 156. (1882.)

Für diesen einfachen Fall, der hier allein in Betracht kommt, ist die Druckfläche ein kleines Stück einer Kugelfläche. Bezeichnet man deren Radius mit  $\varrho'$  und den der pressenden Kugel mit  $\varrho$ , so ist, unabhängig von der Grösse des ausgeübten Druckes:

$$\varrho' = 2 \varrho$$
 . . . (1.)

Ferner ist jetzt die Druckfigur ein Kreis. Der Durchmesser d dieses Druckkreises wird bestimmt durch den ausgeübten Druck p, den Kugelradius  $\varrho$ , die Elasticitätszahl  $\mu$  und den Elasticitätskoefficienten des betreffenden Stoffes. Es ist:

$$d = \sqrt[3]{\frac{12 \not p \varrho (1 - \mu^2)}{E}} \cdot \cdot \cdot (2.)$$

Die Druckintensität endlich ist am grössten im Mittelpunkte der Druckfläche; hier hat sie den Wert:

$$p_1 = \frac{6p}{\pi d^2} \cdot \cdot \cdot (3.)$$

moduln. Bei dem von Auerbach entworfenen und in dem optischen Institute von C. Zeiss ausgeführten Apparate<sup>1</sup>) wird durch ein Hebelwerk eine Linse von unten her gegen eine in horizontaler Lage befestigte Platte gedrückt und die Druckfläche von oben her durch ein mit einem Okularmikrometer versehenes Mikroskop beobachtet. Die erste, drucklose Berührung zwischen Linse und Platte giebt sich dadurch zu erkennen, dass das vorher farbige Centrum der Interferenzringe schwarz wird. Bei Anwendung von Druck erscheint dann die Druckfläche als kreisförmiger dunkler Fleck.

Der Apparat gestattet demnach, bei durchsichtigen Körpern die zusammengehörigen Werte von p und d, die in den Gleichungen (2.) und (3.) des vorhergehenden Artikels auftreten, unmittelbar zu messen.

Schreibt man nun die Gleichung (2.) in der Form:

$$\frac{12 \not p \varrho}{d^3} = \frac{E}{1 - \mu^2}, \quad . \quad . \quad (1.)$$

so ist ersichtlich, dass die links stehende Funktion von p,  $\varrho$ , d eine Konstante des Stoffes sein muss, aus dem Linse und Platte hergestellt sind.

I) Die eingehende Beschreibung des Apparates und genauere Angaben über den Gang und die Genauigkeit der Beobachtungen finden sich in den Arbeiten I. und II.

Diese Folgerung aus der von Hertz entwickelten Theorie ist durch Auerbachs Versuche in weitem Umfange bestätigt worden. Im allgemeinen erwies sich die Grösse  $p/d^3$  bei ein und demselben  $\varrho$  als konstant und im übrigen als umgekehrt proportional zu  $\varrho$ .

Um einen Einblick in die Verhältnisse zu gewähren, sei zunächst eine von Auerbach mitgeteilte Beobachtungsreihe  $^1$ ) hier wiedergegeben, an der sich die bei konstantem  $\varrho$  zwischen p und d bestehende Abhängigkeit verfolgen lässt. Sie bezieh sich auf das von der Glasschmelzerei als mittelhart bezeichnete Glas  $_{\rm I}$  und wurde mit einer

Þ		d	$p/d^3$	
2,2	kg	0,33 mm	62,1	kg/mm <sup>3</sup>
3,5		0,39	59,0	
5,4		0,45	60,3	
7.4		0,50	59.1	
9,3		0,54	59,1	
13,3		0,62	59,2	
15,2		0,63	59,9	
16,4		0,67	55,5	
18,9		0,69	56,8	
31,1		0,82	56,8	
31,6		0,82	56,9	
36,5		0,87	56,1	
44,6		0,91	58,9	

Linse vom Krümmungsradius  $\varrho = 10$  mm gewonnen. Ihr Ergebnis ist der Mittelwert:

$$58,4 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^3}$$
.

Jede Versuchsreihe wurde mehrmals wiederholt und aus den dabei erhaltenen Werten von neuem das Mittel gebildet. So gelangt man zu dem endgültigen Werte von  $p/d^3$  für das betreffende  $\varrho$ .

Ist diese Bestimmung für mehrere verschiedene  $\varrho$  durchgeführt, so lässt sich prüfen, ob in der That  $p\varrho/d^3$  eine Konstante der Glasart ist. Für das Glas I wird die Frage durch folgende Angaben zu Gunsten der Theorie beantwortet:

Q		$\frac{\mathcal{P}}{d^3}$ .	$\frac{p \varrho}{d^3}$
3	mm	195,4 kg/mm <sup>3</sup>	586 kg/mm <sup>2</sup>
5		114,9	575
10		58,3	583
15		38.3	575

Vgl. I. 532 u. II. 86. Die in den zufälligen Beobachtungsmassen angegebenen
 Werte von p und d sind hier, nach Auerbachs Angaben, auf kg und mm reduziert.
 Hovestadt, Jenaer Glas.

Das Mittel der letzten Vertikalreihe: 580, ist demnach als ein der Glasart eigentümlicher Betrag anzusehen<sup>1</sup>).

Die Eindringungsmoduln. Nachdem die Gleichung (1.) in dem angegebenen Sinne bestätigt ist, kann man sie benutzen, um aus den für  $p\varrho/d^3$  gefunden Werten die Grösse:

$$E' = \frac{E}{1 - \mu^2} \quad . \quad . \quad (2.)$$

zu berechnen, die Auerbach als Eindringungsmodul bezeichnet.

Α.	W.	E'	E	E'-E	μ
I		7107 kg/mm²	— kg/mm²	- º/o	_
2	33	5871	5494	6,4	0,25
3		7869	7461	5,2	0,23
	20	5588	5088	8,9	0,30
4 5 6	5	7599	7296	4,0	0,20
6	25	6796	6632	2,4	0,16
7 8	23	8192	7972	2,7	0,16
8	2	4975	4802	3,5	0,19
9	2 I	5677	5471	3,6	0,19
10	26	5953	5464	8,2	0,29
II		7532			-
12	6	7792	7402	5,0	0,22
13	10	6197	6014	3,0	0,17
14	13	6811	6334	7,0	0,26

In der vorstehenden Tabelle sind die Eindringungsmoduln der untersuchten 14 Glasarten in der mit E' überschriebenen Spalte zusammengestellt<sup>2</sup>).

Auerbach vergleicht sie mit den Elasticitätskoefficienten der Gläser. Hier sind für diesen Zweck die Mittelwerte der im Art. 72 unter  $E_1$  und  $E_2$  verzeichneten Zahlen herangezogen; doch ist für das Glas 5 der Wert  $E_1$  gewählt, weil hier  $E_2$  sich auf ein Glas bezieht, das nicht mit dem von Auerbach benutzten aus derselben Schmelzung hervorgegangen war. Der Elasticitätskoefficient des Glases 3 ist nicht ermittelt; die Zahl 7401 hat Winkelmann nachträglich für ein Glas von verwandter, aber doch abweichender Zusammensetzung bestimmt.

Die Differenzen E'-E sind in Prozenten von E' angegeben.

Berechnung der Elasticitätszahl. Aus E' und E lässt sich nach der Gleichung (2.) die Elasticitätszahl  $\mu$  berechnen; die gefundenen Werte sind in der letzten Spalte aufgeführt.

I) Vgl. Auerbach I. 533 und II. 88. Die spätere Neuberechnung ergab einen etwas grösseren Wert. Vgl. VI. 1003.

<sup>, 2)</sup> Vgl. Auerbach VI. 1028.

Die wahrscheinlichen Fehler in den E' beschränken sich im Durchschnitt auf  $0.5^{0}/_{0}$  und erreichen in keinem Falle ganz  $1^{0}/_{0}$ . Nimmt man den wahrscheinlichen Fehler in den E zu  $0.25^{0}/_{0}$  an, so steigt der voraussichtliche Fehler in den  $\mu$  auf  $7^{0}/_{0}$ . Sind nämlich die Fehler in E', E,  $\mu$  der Reihe nach:  $\alpha E'$ ,  $\beta E$ ,  $\gamma \mu$ , und ist E'-E=kE', so ergiebt sich aus der Gleichung (2.) leicht:

$$\gamma = \frac{1-k}{2 k} (\alpha - \beta).$$

Nun ist nach der vorstehenden Tabelle E' durchschnittlich um  $5^0/_0$  grösser als E; demnach wird  $k=^1/_{20}$ . Trifft nun etwa der Wert a=0,005 mit  $\beta=-0,0025$  zusammen, so wird  $\gamma=0,07$ . Gleichwohl beweisen die Versuche, dass das Verhältnis der Querkontraktion zur Längsdilatation für die verschiedenen Gläser bestimmt ungleiche Werte hat. Umsoweniger kann also  $\mu$  für homogene und isotrope feste Körper ganz allgemein den Wert 0,25 haben 1).

**78.** Gesetz der Grenzdrucke. Wenn man den im vorhergehenden Artikel beschriebenen Versuch, unter langsamer Steigerung des Druckes der Linse gegen die Platte, weit genug fortsetzt, so tritt plötzlich in der Platte ein Sprung auf, der bei allen Gläsern kreisförmig ist und die Druckfläche konzentrisch umgiebt. Seine Grösse ist erheblichen Schwankungen unterworfen; im Mittel aber übertrifft sein Durchmesser den der schliesslich erreichten Druckfläche bei allen Glasarten um etwa 19%.

Bei allen zu Ende geführten Versuchen erreicht also der Druck p einen gewissen Grenzwert P, den Auerbach für die Glasarten 1—14 ermittelt hat.

Diese Bestimmungen ergaben das einfache Gesetz: Der Grenzdruck P ist bei ein und demselben Stoff dem Kugelradius  $\varrho$  proportional, oder es ist:

$$\frac{P}{\varrho} = F'$$

eine Konstante des Stoffes. Diese Konstante, die offenbar eine besondere Art der Festigkeit darstellt, hat noch keine eigene Benennung erhalten.

In wie weit dies Gesetz der Grenzdrucke z.B. bei dem Glase 1 erfüllt ist, ergiebt sich aus folgenden Zahlen:

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu Art. 85.

<b>e</b>	$P/\varrho$
3 mm	4,93 kg/mm
5	4,78
10	5,04
15	4,80

Das Mittel ist: F' = 4.89 kg/mm.

79. Absolute Härtemessung. Auerbach hat seine Versuche ausdrücklich zu dem Zwecke unternommen, für die Härte fester Körper ein absolutes Mass zu gewinnen 1). Die Anordnung führt ausser dem zu untersuchenden Stoffe keinen zweiten ein; die Versuchsergebnisse sind also insofern absolut, als sie ausschliesslich von den Eigenschaften des Untersuchungsobjektes abhängen.

Unmittelbar ergeben die Versuche nun für jeden Körper die Elasticitätsgrösse E' und die Festigkeitsgrösse F'. Es fragt sich also, in welcher Beziehung diese beiden zu der Eigenschaft stehen, die wir Härte nennen.

Schon die erste Untersuchung, die sich auf die Gläser 1, 2, 3 (und den Bergkrystall) erstreckte, bewies, dass nicht etwa die Festigkeit F' selbst die Härte sei. Denn das von der Glasschmelzerei als ziemlich weich bezeichnete Glas 2 hat ein erheblich grösseres F', als 1 und 3, von denen 1 als mittelhart und 3 als ziemlich hart gekennzeichnet war  $^2$ ).

Wenn demnach ein weniger harter Körper imstande ist, bei gleichem  $\varrho$  einen grösseren Grenzdruck P zu ertragen, so liegt es nahe, diese auf den ersten Blick überraschende Erscheinung darauf zurückzuführen, dass hier auch die Druckfläche eine grössere Ausdehnung erreicht. Demnach wäre nicht der Grenzwert P des Gesamtdruckes p, sondern der Maximalwert  $P_1$  der Druckintensität  $p_1$  bestimmend für die Härte. In der That ertrug, bei gleichem  $\varrho$ , das weiche Glas 2 das kleinste  $P_1$  und das harte Glas 3 das grösste  $P_1$ .

Hertz hat von vornherein angenommen, der Grenzwert  $P_1$ , den die Druckintensität in der Mitte der Druckfläche erreicht, wenn man bis zur Elasticitätsgrenze vorgeht, sei für sich und unabhängig von  $\rho$  eine Konstante des Stoffes. Folgerichtig hat er dann diesen Grenz-

Eine Zusammenstellung und Kritik der früheren Härtemessungsversuche giebt Auerbach II. 64.

<sup>2)</sup> Vgl. auch die Schlussbemerkungen bei Auerbach I. 541 und II. 100.

wert selbst als die Härte des Stoffes definiert 1). Das Ueberschreiten der Elasticitätsgrenze ist bei spröden Körpern an dem Auftreten eines Sprunges, wie in Auerbachs Versuchen, leicht zu erkennen. Bei plastischen Körpern wäre der Druck zu bestimmen, der die erste dauernde Deformation hervorbringt.

Wenn die von Hertz gemachte Annahme richtig wäre, so müsste sich  $P_1$  als Funktion von E' und F' darstellen lassen. Führt man aber in die Gleichungen (2.) und (3.) des Art. 76 die Grenzwerte P,  $P_1$ , D ein und fügt das Gesetz der Grenzdrucke hinzu, so erhält man die drei Gleichungen:

$$D = \sqrt[3]{\frac{12 P \varrho}{E'}}$$

$$P_1 = \frac{6 P}{\pi D^2}$$

$$\frac{P}{\varrho} = F'.$$

Aus diesen ergeben sich für  $P_1$  die folgenden drei:

$$P_{1}\sqrt{D} = \frac{1}{\pi}\sqrt{3}E'F' . . . (1.)$$

$$P_{1}\sqrt{P} = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{3}{2}E'^{2}F'^{2}} . . (2.)$$

$$P_{1}\sqrt{Q} = \frac{1}{\pi}.\sqrt{\frac{3}{2}E'^{2}F'} . . (3.)$$

Demnach ist  $P_1$  für sich durch E' und F' nicht darstellbar, kann also auch nicht das einzige Bestimmungsstück der Härte sein.

Die Aufgabe, durch weitere Entwickelung der von Hertz gegebenen Theorie eine brauchbare Definition der Härte zu finden, ist bis jetzt nicht gelöst.

Auf empirischem Wege gelangt man zu folgendem Ergebnisse. Wenn  $P_1$  wenigstens als das erste Bestimmungsstück der Härte betrachtet wird, so bleibt nur noch die Frage nach dem zweiten offen. Jenachdem man nun D, P oder  $\varrho$  als zweites Stück wählt, gelangt man, auf Grund der Gleichungen (1.), (2.), (3.), zu einem der drei Ausdrücke:

Verh. d. Berl. phys. Ges. 1882, 67; Verh. d. Ver. z. Förder. d. Gewerbfleisses
 1882, 441; Gesamm. Werke 1, 174.

$$P_1\sqrt{D}$$
,  $P_1\sqrt[3]{P}$ ,  $P_1\sqrt[3]{\varrho}$ .

Zwischen diesen kann durch passend gewählte Probeobjekte von ungleicher Härte entschieden werden; als solche lassen sich etwa die drei Glasarten 1, 2, 3 benutzen.

Da nämlich die beiden ersten Ausdrücke nur von dem Produkte E'F' abhängig sind, so genügt es, die fraglichen Glasarten einmal nach den Werten von E'F' und dann nach den Werten von  $E'^2F'$  zu ordnen. Im ersten Falle erreicht zwar das härteste Glas 3 den grössten Wert von E'F', aber dem mittelharten Glase 1 fällt der kleinste Betrag zu. Im zweiten Falle dagegen kommt dem weichsten Glase 2 der kleinste, dem härtesten Glase 3 der grösste Wert von  $E'^2F'$  zu.

Demnach wird, wenn H die Härte bezeichnet:

$$H = P_1 \sqrt[3]{\varrho} \quad . \quad . \quad (4.)$$

zu setzen sein, und aus den Beobachtungen ist diese Grösse nach der Gleichung:

$$H = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{3}{2} E'^2 F'} \dots (5.)$$

zu berechnen.

In der folgenden Zusammenstellung sind für die Gläser i-14 die Werte von H angegeben, wie sie Auerbach aus seinen Beobachtungen berechnet hat  $^1$ ). Die Gläser sind hier nach steigendem H geordnet, und um eine Einsicht in das Zustandekommen der Härte-

Nr.	e in mm	$E'$ in $\frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$	$F'$ in $\frac{\text{kg}}{\text{mm}}$	$H = \frac{\text{kg}}{\text{mm}^{5/3}}$
10	2, 5, 7	5953	3,0	173
4	I, 2, 4	5588	4, I	183
2	I, 4, I2	5871	5,6	210
14	2, 5	6811	4,6	217
8	1, 3, 5	4975	8,8	219
I	3, 5, 10, 15	7107	4,5	223
9	3, 5	5677	9,3	244 .
3	4, 12, 30	7869	5,0	246
12	2, 5	7792	6,4	266
ΙI	2, 5	7532	6,9	267
6	1, 3, 9,	6796	9,0	272
5	1, 5	7599	7,4	274
13	2, 5	6197	11,6	278
7	1, 3, 5	8192	9,7	316

<sup>1)</sup> Vgl. Auerbach VI. 1014.

zahlen zu ermöglichen, sind die Werte von E' und F' vorausgeschickt<sup>1</sup>). Endlich sind noch die Krümmungsradien  $\varrho$  der bei den einzelnen Glasarten angewandten Drucklinsen verzeichnet.

Mit Rücksicht auf die Definition der Härte ist es nicht ohne Interesse, die Gläser zum Vergleiche auch nach steigenden Werten des Produktes E'F' zu ordnen; sie bilden dann die Reihe: 10, 4, 14, 1, 2, 3, 8, 12, 11, 9, 5, 6, 13, 7.

Das Verhältnis 316:173 ist gleich 1,83; demnach ist die grösste Härte noch nicht das Doppelte der kleinsten.

**80.** Ritzungsversuche. Um zwei feste Körper in Bezug auf ihre Härte mit einander zu vergleichen, hat man bis dahin fast ausschliesslich das bekannte Ritzungsverfahren angewandt. Es war daher von Belang, festzustellen, inwieweit die Ergebnisse dieses Verfahrens mit den ermittelten Masszahlen der Härte übereinstimmten. Auerbach hat daher auch Ritzungsversuche an den fraglichen 14 Glasarten vorgenommen, und zwar in folgender Weise<sup>2</sup>).

Von allen 14 Glasarten wurden Brocken mit wenigstens einer Spitze hergestellt, die weder zu stumpf noch zu gebrechlich erschien. Diese Spitzen wurden, unter einem Neigungswinkel von etwa 60°, auf ebene Glasflächen aufgesetzt und bei starkem Drucke in Bewegung gesetzt. Die Zahl der möglichen Kombinationen, 14·13 = 182, wurde vollständig erschöpft.

Es fand sich, dass dabei jedes Glas jedes andere ritzte, auch das weichste das härteste. Um zwischen zwei Glässern zu entscheiden, musste also ermittelt werden, welches von beiden durch das andere stärker geritzt wurde. Zu dem Zwecke wurden die eingeritzten Striche mikroskopisch untersucht. Dabei zeigten sich nicht bloss quantitative, sondern auch qualitative Unterschiede: es gab Risse mit Querschichten, Querspringen, Querklüften, Längssprüngen, Längsklüften; mit blätterigen, muscheligen, unregelmässigen Sprüngen. Wo ein deutlicher Unterschied in der Rissstärke nicht wahrgenommen werden konnte, wurden die beiden Gläser für gleich hart erklärt.

Von den  $7 \cdot 13 = 91$  Vergleichen, die auf diese Weise angestellt werden konnten, fielen 18 nicht so aus, wie die im vorhergehenden Artikel mitgeteilten Härtezahlen erwarten liessen. Wird nämlich für den Augenblick die laufende Nummer eines Glases als Zeichen seiner Härte genommen, so war:

ı) Da Auerbach für die F' keine Beobachtungswerte mitteilt, so sind sie nach der Gleichung (5.) aus den H berechnet.

<sup>2)</sup> Vgl. Auerbach VI. 1015.

$$10 > 4$$
  
 $2 = 8$   
 $1 > 9$ ;  $1 = 11$   
 $9 = 13$   
 $3 = 11$ ;  $3 > 6$ ;  $3 = 5$   
 $12 > 11$ ;  $12 > 6$ ;  $12 = 13$   
 $11 > 6$ ;  $11 = 5$ ;  $11 > 13$ ;  $11 > 7$   
 $6 = 5$   
 $5 > 13$ ;  $5 > 7$ 

Da das Glas II gegen 7 in dem Werte von H um 49 Einheiten zurückbleibt, so erreicht der Widerspruch in der Ungleichung II > 7 seinen Höhepunkt.

Versucht man, die Gläser auf Grund der Ritzungsergebnisse für sich nach steigender Härte zu ordnen, so beginnt die Reihe mit dem Glase 4; dann folgt 10. Weiter lässt sich indessen die Reihe nicht fortsetzen, da:

2 < 14 < 8

und doch:

2 == 8

ist. Aehnlich ist:

9 < 1 < 13

und:

9 = 13.

Auch finden sich Hindernisse, wie:

7 < 11 < 12 und 7 > 12

oder auch:

$$11 = 5$$
,  $6 = 5$  und  $11 > 6$ .

Aktive und passive Ritzfähigkeit. Die mikroskopische Untersuchung gestattet eine, wenn auch nur rohe Abschätzung der Ritzstärke. Indem Auerbach zunächst 5 Stärkegrade unterschied: sehr kräftig, kräftig, mässig, schwach, sehr schwach, und innerhalb jedes Grades wieder zwei Abstufungen, wurden im ganzen 10 Stufen gewonnen. Werden nun mit ein und demselben Glase A alle übrigen Gläser geritzt, und die dabei ermittelten Stufenzahlen der Ritzstärke addiert, so gewinnt man ein gewisses Mass für die aktive Ritzfähigkeit des Glases A. Wird umgekehrt das Glas A mit allen andern Gläsern geritzt, und addiert man die dabei erhaltenen Stufenzahlen, so ergiebt sich ein Mass für die passive Ritzfähigkeit des Glases A. Beide Masszahlen haben natürlich nur für den Bereich der ausgewählten Glasarten Bedeutung.

Von den folgenden drei Zahlenreihen gibt die erste die Nummern der 14 Glasarten an, wobei sie nach steigenden Werten der absoluten Härte H geordnet sind; die zweite enthält für jedes Glas die in der beschriebenen Weise geschätzte Masszahl der aktiven Ritzungsfähigkeit; die dritte giebt ebenso die passive Ritzungsfähigkeit an.

Die drei Zahlenreihen lassen keine durchgreifende Beziehung zu einander erkennen; auch zwischen den beiden letzten Reihen für sich besteht eine solche nicht.

81. Die absolute Härte des Glases und seine chemische Zusammensetzung. Um den Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Glases auf seine Härte zahlenmässig wiederzugeben, kann man von dem auch bei andern Eigenschaften wiederholt angewandten Verfahren Gebrauch machen. Man sucht die ermittelten Beträge der absoluten Härte als lineare Funktionen der Prozentsätze darzustellen, mit denen die verschiedenen glasbildenden Oxyde in den untersuchten Gläsern vertreten sind 1).

Unter Vernachlässigung der immer nur mit geringen Prozentsätzen auftretenden zwei Oxyde  $\mathrm{As_2O_5}$  und  $\mathrm{Mn_2O_3}$  hat Auerbach für die übrigen 10 folgende Koefficienten angegeben  $^2$ ):

$$SiO_2 = 3.32$$
  $BaO = 1.95$   
 $B_2O_3 = 0.75$   $Na_2O = -2.65$   
 $ZnO = 7.1$   $K_2O = 3.9$   
 $PbO = 1.45$   $CaO = -6.3$   
 $Al_2O_3 = 10.2$   $P_2O_5 = 1.32$ 

Wenn man die im Art. 75 angegebenen Prozentsätze, die die chemische Zusammensetzung der Gläser 1—14 ausdrücken, mit den vorstehenden Koefficienten multipliciert, so erhält man die in der folgenden Tabelle unter "berechnet" aufgeführten Werte für die absolute Härte H. Der Unterschied zwischen Berechnung und Beobachtung wird namentlich bei dem bleireichen Silikatglase 10 so gross, dass die mitgeteilten Koefficienten wenigstens für dieses Glas ihre Bedeutung verlieren. Auerbach hat bereits hervorgehoben, dass es überhaupt nicht möglich sei, die Koefficienten so zu bestimmen, dass die berechneten Härten den beobachteten sämtlich genügend

<sup>1)</sup> Vgl. Art. 69.

<sup>2)</sup> Vgl. Auerbach VI. 1026.

	Absolute Härte in kg mm <sup>5</sup> /3								
	beobachtet	berechnet	beob.—berechn						
I	223	232	- 4 º/o						
2	210	207	+ 1						
3	246	251	2						
2 3 4 5 6 7 8	183	182	+ 1						
5	274	270	+ 1						
6	272	275	— I						
7	316	310	+ 2						
8	219	222	_ I						
9	244	248	2						
10	173	238	- 38						
ΙI	267		_						
12	266	219	+ 18						
13	278	273	- 2						
14	217	216	1 + 0						

nahe kommen. In der That tritt das deutlich hervor, wenn man die Koefficienten für  $SiO_2$ , PbO,  $K_2O$  aus den Härtezahlen der drei bleireichsten Gläser: 2, 4, 10 berechnet; man findet dann:

$$SiO_2 = 81,80$$
;  $PbO = -18,16$ ;  $K_2O = -320,26$ .

Diese Zahlen legen es nahe, die Bleigläser: 2, 4, 9, 10, auszuscheiden und für sich zu behandeln. Für die nach der Streichung von PbO verbleibenden 9 Oxyde wären dann die Koefficienten durch ebenso viele Gleichungen eindeutig bestimmt. Die 4 Bleigläser würden aber zur Bestimmung von 6 Koefficienten nur 4 Gleichungen liefern.

82. Ungleiche Sprödigkeit verschiedener Glasarten. Wenn man die im Art. 77 beschriebenen Druckversuche mit plastischen Körpern ausführt, z. B. mit Steinsalz oder Flussspat, so tritt beim Ueberschreiten der Elasticitätsgrenze nicht der Sprung ein, sondern eine bleibende Deformation: auf der Platte eine Mulde und an der Linse eine Abplattung. Mit wachsendem Drucke nimmt diese Deformation stetig zu, und es ist daher nicht möglich, den Druck genau zu bestimmen, bei dem die Elasticitätsgrenze gerade erreicht wird. Die ihm entsprechende Druckintensität eignet sich also nicht zu einem Bestimmungsstücke der Härte.

Wird die Drucksteigerung über die Elasticitätsgrenze hinaus fortgesetzt, so verliert die Gleichung (2.) des Art. 76 ihre Gültigkeit, und dem entsprechend beobachtete Auerbach am Steinsalz und Flussspat, dass in Versuchsreihen mit je einem bestimmten  $\varrho$  die Grösse  $p/d^3$  nicht mehr konstant blieb, sondern mit zunehmendem Drucke stark abnahm. Berechnet man aber aus dem Gesamtdruck nach der Gleichung (3.) des Art. 76 die Druckintensität in der Mitte der Druckfläche, so zeigt sich, dass diese zu einem grössten Werte

 $P_1$  anwächst, der dann bei noch weiter gesteigertem p konstant bleibt. Es ist also hier:

$$P_1 = \frac{6}{\pi} \lim \left( \frac{p}{d^2} \right) \cdot$$

So fand sich z. B. für den Flussspat<sup>1</sup>):

Sowohl für spröde als auch für plastische Körper kann demnach  $P_1$  als die nicht überschreitbare Druckintensität in der Mitte der Druckfläche definiert werden.

Dieser Grenzwert ist nun bei plastischen Körpern nach demselben Gesetze von  $\varrho$  abhängig, wie bei spröden: das Produkt  $P_1 \sqrt[3]{\varrho}$  erweist sich auch hier als konstant. Die vorstehenden Zahlen liefern z. B.:

$$\varrho P_1 \sqrt[3]{\varrho}$$
3 mm 106 kg mm<sup>-6</sup>/<sub>8</sub>
5 105
10 106

Demnach definiert Auerbach die Härte H auch bei plastischen Körpern durch die Gleichung:

$$H=P_1\sqrt[3]{\varrho}$$
 . . . (1.)

Diese Grösse wird aber hier unmittelbar aus den beobachteten Wertpaaren von p und d nach der Gleichung:

$$H = \frac{6}{\pi} \sqrt[3]{\varrho \cdot lim \left(\frac{p}{d^2}\right)} \quad . \quad . \quad (2.)$$

berechnet 2).

$$\lim \left(\frac{p}{d^2}\right) = \frac{P}{D^2}.$$

Der Grenzwert D ist aber, aus naheliegenden Gründen, durch unmittelbare Beobachtung nicht mit Sicherheit zu gewinnen. Andererseits kann bei plastischen Körpern der Eindringungsmodul natürlich auch nur durch Beobachtungen innerhalb der Elasticitätsgrenze bestimmt werden.

<sup>1)</sup> Auerbach IV. 268.

<sup>2)</sup> Die Gleichung (2.) ist selbstverständlich auch für spröde Körper gültig, doch wird hier:

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass die von Auerbach bei plastischen Mineralien gefundenen Gesetzmässigkeiten durch A. Föppl an einer Reihe von Metallen bestätigt worden sind. Bei diesen Versuchen wurden die Probestücke auf einer Breitseite cylindrisch zugeschliffen, mit den cylindrischen Flächen rechtwinklig kreuzweise übereinander gelegt und einem Drucke ausgesetzt. Um die Druckflächen nachträglich messen zu können, war die eine Cylinderfläche mit einer feinen Russschicht überzogen. Es zeigte sich, dass die Druckfläche proportional dem ausgeübten Gesamtdrucke wuchs; die mittlere Druckintensität blieb also unverändert, d. h. sie hatte ihr nicht mehr überschreitbares Maximum von vornherein erreicht. Das Produkt dieser Intensität und der dritten Wurzel aus dem Radius der Cylinderfläche erwies sich als eine dem angewandten Metall eigentümliche Konstante 1).

Man darf annehmen, dass zwischen den beiden Eigenschaften, die man im extremen Sinne als Sprödigkeit und Plasticität bezeichnet, ein stetiger Uebergang stattfinde. Es sprechen dafür namentlich die Beobachtungen am Kalkspat, der eine gewisse Mittelstellung zwischen spröden und elastischen Körpern einnimmt<sup>2</sup>).

Die beschriebenen Verhältnisse sind geeignet, auf gewisse, bei verschiedenen Glasarten vorkommende Versuchsreihen von ungewöhnlichem Verlauf einiges Licht zu werfen.

Bei den Gläsern 1, 8, 9, 12, 13, 14 war in sämtlichen Versuchsreihen der Quotient  $p/d^3$  konstant, und bei den Gläsern 6, 7, 11 fand sich unter zahlreichen Versuchsreihen nur je eine, in der diese Grösse nicht konstant blieb, sondern mit wachsendem Drucke abnahm.

Zahlreichere und zum Teil ganz erhebliche Abweichungen fanden sich bei den Gläsern 2, 4, 10. Als Beispiel diene folgende von Auerbach mitgeteilte Beobachtungsreihe³), die sich auf das Glas 2 bezieht und mit einer Linse vom Krümmungsradius  $\varrho=1$  mm erhalten wurde. Wie man sieht, nimmt hier mit steigendem Drucke die Grösse p/d³ ganz beträchtlich ab. Gleichzeitig steigt aber auch der ertragene Druck bedeutend über den zu erwartenden Grenzwert P=5,6 kg; das Gesetz der Grenzdrucke ist also ebenfalls nicht erfüllt. Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man annimmt, dass das in Rede stehende Glas weniger spröde sei, als die Glasarten mit ausschliesslich normalen Beobachtungsreihen. Mit dieser Annahme stimmen die

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 50. 101. (1897.)

<sup>2)</sup> Vgl. Auerbach III. u. V.

<sup>3)</sup> Die von Auerbach (VI. 1032) mitgeteilten Werte sind auf kg und mm umgerechnet.

Þ	$\frac{\cancel{p}}{d^3}$		$\frac{6}{\pi}\sqrt[8]{\varrho}$ .	$\frac{p}{d^2}$	
3,43 kg	488 kg	g mm-3			mm <sup>5</sup> / <sub>8</sub>
4,4 I	475		191		
5,39	426	ę	190		
7,35	405		203		
9,31	417		224		
11,27	365		219		
17,15	299		220		
19,11	283		220		

in der letzten Spalte aufgeführten Zahlen gut überein. Hier ist die Grösse berechnet, deren Grenzwert nach der Gleichung (2) bei plastischen Körpern die Härte angiebt. Sie konvergiert gegen einen Betrag, der um etwa  $5\,^0/_0$  grösser ist als die in der Tabelle des Art. 79 für das Glas 2 angegebene Härte.

Besonders merkwürdige Erscheinungen zeigte das auch durch seine intensiv gelbe Farbe ausgezeichnete Glas 4, ein Bleisilikat mit 80% Bleioxyd. Hier trat der Sprung meist nicht plötzlich auf, sondern bildete sich, ganz wie es beim Kalkspat beobachtet wurde, nach und nach: zunächst erscheint nur ein Stück, das sich bei weiterer Drucksteigerung ausbreitet und endlich sich schliesst. In einigen Fällen kam es überhaupt nicht zu einem eigentlichen Sprunge, und es wurde nur eine Art von feinen Rillen sichtbar; zugleich nahm dann die Beobachtungsreihe den ungewöhnlichen Verlauf, wie er für eine entsprechende Reihe beim Glase 2 soeben beschrieben wurde. Das Ueberschreiten des normalen Grenzdruckes gelang begreiflicher Weise um so besser, je vorsichtiger der Druck gesteigert wurde. Der schliesslich eintretende Sprung war dann von abnormer Grösse, aber gleichzeitig entstand ein mit ihm konzentrischer Sprung von normalem Durchmesser. In einigen Fällen gelang es sogar, mit einem Schlage drei konzentrische Sprünge hervorzubringen, von denen der kleinste wieder die zu erwartende Grösse hatte 1). Auch diese Beobachtungen können im Sinne einer unvollkommenen Sprödigkeit des Stoffes gedeutet werden.

83. Die Stellung des Glases in der absoluten Härteskala. Auerbach hat seine Methode zur Bestimmung der absoluten Härte auch auf die Mineralien der Härteskala von Mohs, mit Ausnahme der beiden extremen Glieder Talk und Diamant, ausgedehnt<sup>2</sup>). Die

<sup>1)</sup> Auerbach IV. 272. und V. 290.

<sup>2)</sup> Auerbach VII.

Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; da es sich nicht mehr um isotrope Körper handelt, so ist in jedem Falle auch die Druckrichtung in der Platte und Linse angegeben, für die die Härte gemessen wurde. Von den fraglichen Mineralien verhalten

Mineral	Druckric	htung	Härte	
Gips	senkrecht zur	Spaltfläche	14	kg mm <sup>-5</sup> / <sub>8</sub>
Steinsalz	22 ' 22	Würfelfläche	20	
Kalkspat	27 27	Spaltfläche	92	
Flussspat	22 32	Oktaederfläche	0119	
Apatit	Achsenrichtun	ng	237	
Adular	senkrecht zur	Basis	253	
Quarz	Achsenrichtun	ng	308	
Topas	senkrecht zur	Basis	525	
Korund	Achsenrichtun	ng	1150	

sich spröde: Korund, Topas, Quarz, Adular; plastisch sind: Gips, Steinsalz, Flussspat; unvollkommene Sprödigkeit zeigen: Kalkspat und Apatit.

Nach den vorstehenden Zahlen übertrifft das Borosilikatcrown 7 den Quarz an Härte, während andererseits die weichen Bleiflinte dem Flussspat noch erheblich überlegen sind. Auerbach hat vorgeschlagen, die grossen Lücken in dem mittleren Teile der Skala dadurch auszufüllen, dass zwischen Quarz und Adular das Crown von der Härte 274 und zwischen Apatit und Flussspat zwei Flinte mit den Härtewerten 210 und 170 eingeschoben werden.

Zur Berechnung der Glashärte aus der chemischen Zusammensetzung hat Auerbach u. a. die Koefficienten SiO<sub>2</sub> = 3,32 und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 10,1 abgeleitet (Art. 81). Er hebt die Uebereinstimmung des hundertfachen Betrages dieser Zahlen mit den für Quarz und Korund gefundenen Härten hervor¹), wobei noch darauf hingewiesen wird, dass der Korund in der Richtung der Achse die grösste Härte zeige, und seine durchschnittliche Härte um etwa 100 Einheiten kleiner anzunehmen sei als das Maximum.

Beziehungen der Härte zu andern Eigenschaften des Glases sind bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Der Vergleich der Härtewerte mit den Zahlen für Druck- oder Zugfestigkeit lässt keinen gesetzlichen Zusammenhang erkennen<sup>2</sup>). Dasselbe gilt für den Vergleich mit den Elasticitätskoefficienten<sup>3</sup>).

<sup>1)</sup> Auerbach VII. 364 und 369. 2) Vgl. Auerbach VI. 1022.

<sup>3)</sup> l. c. 1031.

Dabei bleibt indessen die von Auerbach gemachte Bemerkung gültig, dass im grossen Ganzen die Härte zugleich mit der Druckfestigkeit und der Elasticität zunimmt. Die Druckfestigkeit der 5 weichen Gläser: 10, 4, 2, 14, 8 beträgt im Mittel 74 kg mm<sup>-2</sup>; die der 5 harten Gläser: 9, 6, 5, 13, 7 ist dagegen im Mittel 95 kg mm<sup>-2</sup>. Ebenso ist der mittlere Elasticitätskoefficient der 6 weichen Gläser: 10, 4, 2, 14, 8, 1 gleich 6051 kg mm<sup>-2</sup>; den 8 harten Gläsern: 9, 3, 12, 11, 6, 5, 13, 7 kommt das Mittel 7196 kg mm<sup>-2</sup> zu.

Auerbach vermutet eine engere Beziehung zwischen der Härte und der Elasticitätszahl. Er stellt die beiden Zahlenreihen für H und  $\mu$  zusammen und bildet die Werte des Produktes  $\mu H$ :

Nr.	H	μ	$\mu H$
IO	173	0,29	50
4	183	0,30	55
2	210	0,25	53
14	217	0,27	57
8	219	0,24	53
9	244	0,19	46
3	246	0,23	57
I 2	266	O,2 I	54
6	272	O,2 I	57
5	274	0,20	55
13	278	0,17	48
7	316	0,17	54

Da beim Glase 3, zur Berechnung der Elasticitätszahl aus dem Eindringungsmodul, der Elasticitätskoefficient von einem ähnlich aber doch abweichend zusammengesetzten Glase hergenommen ist (Art. 77), so wird dieses Glas nicht mit berücksichtigt und geschlossen, dass die Elasticitätszahl der Härte "ungefähr umgekehrt proportional" sei.

Hertz hat für den ganz allgemeinen Fall, dass zwei Kugeln aus verschiedenen Stoffen gegeneinander gepresst werden, auch noch die durch den Druck bewirkte Annäherung der Kugeln berechnet  $^{1}$ ). In dem hier behandelten Falle, wo sich eine Linse und eine ebene Platte unter Druck berühren, wird die Annäherung g dieser beiden Körper durch den Ausdruck:

$$g = \frac{3}{E'} \cdot \frac{p}{d} \quad . \quad . \quad (1.)$$

<sup>1)</sup> Journ. f. d. reine u. angew. Math. 92. 166.

dargestellt<sup>1</sup>). Eliminiert man mit Hülfe der Gleichung (2.) des Art. 76 den Durchmesser d des Druckkreises, so folgt:

$$g = \sqrt[3]{\left(\frac{3}{2}\frac{\cancel{p}}{E'}\right)^2 \cdot \frac{1}{\varrho}} \quad . \quad . \quad (2.)$$

Das beim Eintritt des Sprunges erreichte Maximum G von g wird erhalten, indem man in der letzten Gleichung p durch P ersetzt. Führt man dann noch die Festigkeit F' ein, die aus dem Gesetze der Grenzdrucke (Art. 78) hervorging, so wird:

$$G = \sqrt[3]{\left(\frac{3}{2} \frac{F'}{E'}\right)^2 \cdot \varrho} \quad . \quad . \quad (3.)$$

Statt der Festigkeit F' kann endlich auch die Härte H aus der Gleichung (5.) des Art. 79 eingeführt werden, wodurch man erhält:

$$G = \left(\pi \frac{H}{E'}\right)^2 \cdot \sqrt[3]{\varrho} \quad . \quad . \quad (4.)$$

Die auf der ebenen Glasplatte während des Druckes vorhandene Mulde hat, wie eine einfache Rechnung lehrt, fast genau die Tiefe  $^{1}/_{2}$  g, erreicht also im Augenblicke des Sprunges die Tiefe  $^{1}/_{2}$  G.

Die Grösse G giebt den absoluten Betrag der linearen Zusammendrückbarkeit an, deren das aus Linse und Platte bestehende System fähig ist, wenn die Pressung bis zum Bruch fortgesetzt wird. Er ist von dem Krümmungsradius  $\varrho$  der Linse in der Weise abhängig, dass die Grösse:

$$\frac{G}{\sqrt[3]{\rho}} = \left(\pi \frac{II}{E'}\right)^2 \cdot \dots (5.)$$

eine Konstante darstellt, die man als Grenze der linearen Zusammendrückbarkeit spröder Stoffe bei den auf Ermittelung der absoluten Härte gerichteten Versuchen bezeichnen kann. Diese Konstante hat bei den untersuchten 14 Glasarten folgende Werte:

$$g = \frac{1}{4} \frac{d^2}{\varrho}$$

ist, also aus dem beobachteten d sehr einfach berechnet werden kann.

<sup>1)</sup> Aus der Gleichung (1.) ergiebt sich leicht, dass:

		3
Nr.	H	$G/\sqrt[q]{\varrho}$
IO	173	0,0083 mm <sup>2/3</sup>
4	183	106
2	210	126
14	217	100
8	219	191
I	223	97
9	244	182
3	246	96
I 2	266	115
ΙI	267	124
6	272	158
5	274	128
13	278	199
7	316	147

Des bequemen Vergleiches wegen sind die Härten wieder beigefügt und die Gläser nach steigender Härte geordnet. Wenn es überhaupt gestattet ist, aus diesen Zahlen einen Schluss zu ziehen, so kann man sagen, dass die höheren Grenzen der linearen Zusammendrückbarkeit sich vorwiegend bei den härteren Gläsern finden. Der Mittelwert für die ersten 6 Gläser ist 117 mm<sup>2/8</sup>, der für die letzten 8 beträgt 144 mm<sup>2/8</sup>.

85. Die Elasticitätszahl des Glases oder das verschiedenen Glasarten eigentümliche Verhältnis der Querkontraktion zur Längendilatation ist in jüngster Zeit von R. Straubel zum Gegenstande einer besonderen Untersuchung gemacht worden 1). Den früheren Bestimmungen dieser Grösse für einzelne Gläser: durch Everett, Cornu, Voigt, Cantone, Kowalski und Amagat, widmet Straubel eine kurze Besprechung und knüpft demnächst an das Cornusche Verfahren 2) an.

Cornu legte Glasplatten oder Streifen von rechteckigem Querschnitt und verschiedener Dicke horizontal auf zwei parallele Schneiden und erteilte ihnen durch an den Enden angehängte Gewichte eine gewisse Durchbiegung. Die Oberfläche des Glases erfährt dabei eine eigentümliche Deformation, die sich durch Interferenzerscheinungen sichtbar machen und dann zur Bestimmung der Elasticitätszahl verwenden lässt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 68. 369. (1899).

<sup>2)</sup> Compt. rend. 69. 333. (1869).

Straubel bringt dieselbe Deformation durch zwei Paare von Schneiden hervor und ermittelt die Elasticitätszahl aus der Interferenzfigur auf einem Wege, der auch Cornu bekannt, aber von ihm nicht gewählt war.

Indem die Längsachse des Glasstreifens zu einem nach oben konvexen Bogen gekrümmt wird, krümmt sich zugleich seine Querachse zu einem nach unten konvexen Bogen, und zwar ist mit der Längskrümmung  $\varrho$  die Querkrümmung  $-\mu\varrho$  verbunden, wenn  $\mu$  die Elasticitätszahl des Glases bezeichnet 1). Die ursprünglich ebene Glasoberfläche verwandelt sich also in eine sogenannte antiklastische (sattelförmige) Fläche mit negativem Gauss schen Krümmungsmass 2).

Nähert man dieser Fläche, parallel zur Tangentialebene ihres Mittelpunktes, die untere Grenzebene einer kreisrunden Deckplatte, so wird durch senkrecht auffallendes, einfarbiges Licht ein aus zwei symmetrischen Hyperbelscharen bestehendes Interferenzbild, Fig. 20,



Figur 20.

erzeugt. In dem Bilde erscheinen zwei asymptotische Kurven der Sattelfläche in Gestalt zweier im Mittelpunkte sich schneidenden Geraden. Bilden diese mit der Querachse des Glasstreifens den

<sup>1)</sup> Thomson u. Tait: Handb. d. theoret. Phys. II. 250.

<sup>2)</sup> Vgl. die Abbildung in Winkelmanns Handb. d. Phys. I. 263.

Winkel a, so ist 1) das negativ genommene Verhältnis der Querkrümmung zur Längskrümmung gleich  $tg^2a$ . Demnach ist:

$$\mu = tg^2 a$$
.

Der auf zwei Schneiden ruhende Glasstreifen wurde gegen ein zweites, symmetrisch liegendes Schneidenpaar von grösserem Abstande gedrückt; in der Regel hatte das erste Paar 7 cm Abstand, das zweite 10 cm. Zur Vermeidung unerwünschter Reflexe war die Deckplatte, deren Unterseite eine eingeätzte Teilung trug, schwach keilförmig (mit einem Keilwinkel von 20') und die Unterseite des Glasstreifens matt geschliffen.

Als Lichtquelle diente eine durch ein Induktorium erregte Wasserstoffröhre. Für direkte Beobachtung wurde das Licht  $H_{\alpha}=C$  benutzt, und es genügte hier, ein Kupferoxydulglas vor das Auge zu bringen. Für photographische Aufnahme der Interferenzfigur wurde das Licht durch zwei Flintprismen zerlegt und  $H_{\beta}=F$  benutzt. Das parallel gemachte Licht fiel senkrecht auf die zu untersuchende Glasoberfläche, kehrte dann von dem Interferenzbilde zurück und gelangte entweder in die photographische Camera oder, nachdem es die zur Messung des Winkels  $\alpha$  dienende Vorrichtung durchsetzt hatte, in das Beobachtungsfernrohr.

Die Winkelmessung am Photogramm geschah auf dem drehbaren und mit Gradteilung versehenen Tische eines mineralogischen Mikroskopes, indem, nach erfolgter Centrierung, durch Drehung des Tisches die beiden Asymptotenrichtungen einem festen Okularfaden parallel gestellt wurden. Für die Messung an der Interferenzerscheinung selbst eignete sich der von Pulfrich $^2$ ) konstruierte Interferenzmessapparat sehr gut, nachdem Straubel das ursprünglich nur für die Aufrichtung des Streifensystems bestimmte Dovesche Prisma durch Hinzufügung von Teilkreis und Nonius zu Messzwecken hatte einrichten lassen. Durch Drehung des Doveschen Prismas wurden die Asymptotenrichtungen auch hier einem festen Okularfaden parallel gestellt; die Ablesungsdifferenz giebt unmittelbar den Winkel  $\alpha$  an.

Die Anwendung der hier kurz skizzierten Methode wird durch den Umstand erschwert, dass es nicht leicht gelingt, Glasstreifen von nur etwa 2,5 mm Dicke mit hinreichend ebenen Politurflächen zu versehen. Infolgedessen zeigt sich fast immer eine gesetzmässige

<sup>1)</sup> Vgl. etwa Knoblauch: Einleit, in d. allgem. Theor. d. krummen Flächen (1888) p. 126; oder auch Hoppe: Principien d. Flächentheorie (1890) p. 40.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk. 18. 261. (1898.)

Zu- oder Abnahme des Winkels  $\alpha$  mit wachsender Durchbiegung des Glaskörpers. Straubel hat daher an jedem Glasstreifen eine Reihe von Beobachtungen mit verschiedener Durchbiegung vorgenommen und aus dem Verlaufe der gefundenen Werte auf den ohne ursprüngliche Krümmung der Glasoberfläche zu erwartenden Wert geschlossen. Die Berechnung 1) erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate und es konnte dabei auch der Umstand berücksichtigt werden, dass die Messung des Asymptotenwinkels mit zunehmender Durchbiegung genauer wurde.

Die Prüfung der Methode hatte den Einfluss zu ermitteln, den die Breite und die Dicke der Glasstreifen sowie die Abstände der Schneidenpaare ausüben konnten. Sie ist von Straubel nur in beschränktem Umfange ausgeführt. Am wichtigsten ist der Einfluss der Streifenbreite; indem sie wächst, wird sowohl die Erfüllung der theoretischen Voraussetzungen, auf denen die Methode beruht, als auch die ungestörte Ausbildung der antiklastischen Fläche erschwert. Durch Einschaltung dünner Gummistreifen zwischen Schneide und Glas hat Straubel das Zustandekommen der Querkrümmung erleichtert; gleichwohl liessen 3 cm breite und 3 mm dicke Glasplatten die Wirksamkeit der bezeichneten Fehlerquelle an den erheblich verkleinerten Werten der Elasticitätszahl bereits deutlich erkennen.

Für ein Glas, dessen Schmelznummer und chemische Zusammensetzung hier folgen:

Glas 1991.   
SiO<sub>2</sub> B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ZnO As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BaO Na<sub>2</sub>O K<sub>2</sub>O Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 65,22 2,7 1,5 0,5 10 5 15 0,08
$$^{9}/_{0}$$

sind die zur Prüfung der Methode erforderlichen Beobachtungsreihen vollständig mitgeteilt. Alle benutzten Stücke waren aus einer einzigen, von Schlieren, Spannungen und Bläschen freien Platte geschnitten, hatten die Breiten: 1,0, 1,75, 2,0, 2,5, 3,0 cm und die Dicken 2, 2,5, 3 mm. Das innere Schneidenpar hatte die Abstände: 3,4, 5, 7 cm; das äussere dauernd einen Abstand von 10 cm. Die für die Elasticitätszahl gefundenen Werte schwanken zwischen 0,215 und 0,233.

Im ganzen glaubt Straubel hinreichend konstante Werte für die von ihm untersuchten verschiedenen Glasarten erhalten zu haben. Die Frage, ob sie zugleich richtig sind, ist "nur durch Vergleichung mit den Resultaten verschiedener Methoden zu beantworten und muss, wenn auch die Bejahung wahrscheinlich ist, vorläufig offen

<sup>1)</sup> Sie ist von Straubel, l. c. p. 385-390 ausführlich mitgeteilt.

gelassen werden. Verneint man sie, so würden die gegebenen Zahlen zwar nicht absolute, aber wahrscheinlich in erster Annäherung relative Werte darstellen, die durch einwandfreie Messungen an wenigen Glasarten jederzeit in absolute verwandelt werden könnten."

Schliesslich sei bemerkt, dass Straubel die Beobachtungstemperaturen nicht berücksichtigt hat; er selbst hebt hervor, dass, nach Beobachtungen von v. Kowalski zu urteilen, bei seinen Messungen durch ungleiche Temperatur hervorgerufene Differenzen bis zu 0,003 nicht ausgeschlossen seien.

Die untersuchten Gläser. Im ganzen sind im folgenden die aus den Beobachtungen von Straubel hervorgegangenen Elasticitätszahlen für 29 verschiedene Jenaer Schmelzungen und für reine Borsäure angegeben. Von den 29 Gläsern kommen 20 bereits in der Winkelmannschen Reihe¹) vor, so dass es genügt, die von Straubel benutzten Schmelznummern mit den ihnen entsprechenden Nummern der Winkelmannschen Reihe zusammenzustellen, was in der nächsten Tabelle geschehen ist.

W.	Str.	w.	Str.	w.	Str.
19 20 21 22 23 25 26	1450 S. 208 658 S. 196 1299 709 1571	27 28 30 31 32 33 38	S. 219 2158 290 270 370 500 16III	39 85 86 87 90	665 1973 2154 627 20 714

Für 8 weitere Gläser ist die chemische Zusammensetzung in der folgenden zweiten Tabelle angegeben; für das mit 278<sup>III</sup> bezeichnete Glas hat Straubel die Zusammensetzung nicht mitgeteilt.

Nr.	SiO2	$B_2O_3$	OuZ	PbO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$As_2O_6$	BaO	Na <sub>2</sub> O	K20	CaO	$P_2O_5$	$\mathrm{Mn}_2\mathrm{O}_3$
1893 <sup>2</sup> ) 2106 2122	68,7 53,5 44,6 37,5 39,64 —	8 20  15 6 3 71,8 42,8	9,2	46,6	5 2,5 1,5 22,4 5	1,5  0,3 1,5 0,5 1,5  0,2	41 42,1 38 —	5.3 0,5 — — —	14.5 6,5 8 — —	2 — — — —	56	0,03

<sup>1)</sup> Vgl. Art. 67.

<sup>2) 20 &</sup>lt;sup>0</sup>/<sub>0</sub> Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>31 5,8°</sup> o Li<sub>2</sub>O.

Elasticitätszahl und chemische Zusammensetzung. Zu den von Straubel gefundenen Ergebnissen ist zu bemerken, dass die Breite der untersuchten Platten oder Streifen zwischen 2,00 und 2,53 cm lag und ihre Dicke zwischen 2,42 und 2,58 mm; die inneren Schneiden hatten 7, die äusseren 10 cm Abstand. Diese Verhältnisse gelten nicht für S. 95, 665 und Borsäure, die mit 5 und 7 cm Schneidenabstand in Streifen von folgenden Abmessungen untersucht wurden:

	Breite	Dicke
S. 95	1,40 cm	2,36 mm
665	1,65	1,56
Borsäure	1,78	3,34

Mit der Borsäure konnte nur eine und aus verschiedenen Gründen mangelhafte Versuchsreihe ausgeführt werden.

Um eine rechnerische Form für die Abhängigkeit der Elasticitätszahl von der chemischen Zusammensetzung zu gewinnen, hat Straubel in bekannter Weise¹) die Zahl  $\mu$  als lineare Funktion der Prozentsätze darzustellen gesucht, mit denen die einzelnen glasbildenden Oxyde in den verschiedenen Schmelzungen vorkommen. Er hat für diesen Zweck fünf verschiedene Reihen von Konstanten ermittelt, von denen hier nur eine wiedergegeben ist:

$SiO_2$	0,00 1533	$\mathrm{K_{2}O}$	0,00 3969
$\mathrm{B_2O_3}$	2840	CaO	4163
ZnO ·	3460	$P_2O_5$	2147
PbO	2760	$\mathrm{Sb_2O_3}$	2772
$Al_2O_3$	1750	MgO	2500
BaO	3560	$\mathrm{As_2O_5}$	2500
Na <sub>2</sub> O	4310	$\mathrm{Mn_2O_3}$	2500

Die folgende Zusammenstellung enthält in der ersten Spalte die Glasmarke, in der zweiten unter  $\mu$  die beobachteten Elasticitätszahlen, in der dritten unter  $\mu$  –  $\mu'$  die Differenzen zwischen den  $\mu$  und den mit den bereits angegebenen Konstanten der Oxyde berechneten  $\mu'$ .

Die Differenz  $\mu-\mu'$  beträgt durchschnittlich 1,7 % und erreicht im Maximum 5,6 % der Beobachtung. Für das nur in S. 185 auftretende Li<sub>2</sub>O ist kein Koefficient ermittelt und demnach für das genannte Glas auch kein  $\mu'$  berechnet.

<sup>1)</sup> Vgl. Art. 69.

Nr.	μ	$\mu - \mu'$	Nr.	μ	$\mu - \mu'$
1450 278III 2175 627 1893 714 20 2154 2106 1571 709 16III 2158 S. 219	0,197 0,208 0,210 0,213 0,219 0,221 0,221 0,222 0,222 0,224 0,226 0,231 0,235 0,231	- 0,003 + 0,001 - 0,010 - 0,008 - 0,001 + 0,002 + 0,003 - 0,002 - 0,001 1 + 0,002 0 - 0,002 - 0,002 - 0,002	658 1973 290 270 2122 370 S. 208 1933 1299 S. 95 S. 185 S. 196 S. 120 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 665	0,250 0,252 0,253 0,253 0,256 0,261 0,261 0,271 0,272 0,273 0,274 0,279 0,283 0,319	+ 0,014 - 0,006 - 0,002 0 - 0,003 + 0,006 + 0,010 - 0,005 + 0,004 - 0,001 - 0,001
	1				1

Vergleich mit den Bestimmungen von Auerbach. Wenn man die von Auerbach auf indirektem Wege ermittelten Elasticitätszahlen¹) mit den von Straubel bestimmten vergleicht, so ergeben sich die folgenden, zum Teil sehr erheblichen Differenzen:

Nr.	Straub.	Auerb.	Diff.	Nr.	Straub.	Auerb.	Diff.
1450 1571 709 16111 500 658	0,197 0,224 0,226 0,228 0,239 0,250	0,20 0,29 0,21 0,21 0,25 0,19	$ \begin{array}{r} -1,5^{\circ}/_{0} \\ -29,5 \\ +7,1 \\ +7,9 \\ -4,6 \\ +24,0 \end{array} $	290 270 S. 208 1299 S. 196	0,253 0,253 0,261 0,271 0,274	0,17 0,27 0,30 0,17 0,24	$ \begin{array}{c} + 32,8^{\circ}/_{0} \\ - 6,7 \\ - 14,9 \\ + 37,3 \\ + 12,4 \end{array} $

Wenn demnach Auerbach in seinen Werten Fehler von 7  $^0/_0$  als wahrscheinlich und solche von 14  $^0/_0$  als unter ungünstigen Umständen möglich annimmt, so ist anscheinend die Genauigkeit der von ihm zur Berechnung von  $\mu$  benutzten Zahlenreihen zu hoch angesetzt.

Berechnet man die Produkte aus den von Auerbach ermittelten Härten und den von Straubel gefundenen Elasticitätszahlen, so ergeben sich Beträge, die zwischen 38,8 und 120,3 schwanken. Die von Auerbach vermutete Beziehung<sup>2</sup>) zwischen Härte und Elasticitätszahl besteht also nicht.

Kompressions- und Torsionsmoduln. Bezeichnet man mit C den Kompressionsmodul und mit T den Torsionsmodul, so gelten die Beziehungen:

<sup>1)</sup> Vgl. Art. 77.

<sup>2)</sup> Vgl. Art. 84.

$$C = \frac{E}{3(1-2\mu)}$$
$$T = \frac{E}{2(1+\mu)},$$

wobei unter E wieder der Elasticitätskoefficient zu verstehen ist 1) Nach diesen beiden Gleichungen hat Straubel schliesslich noch die Werte von C und T berechnet; sie sind in der folgenden Tabelle mit den zur Berechnung angewandten Hilfsgrössen zusammen verzeichnet.

Nr.	W.	$\mu$	E	С	T
1450 2781II 2175 627 1893 714 20 2154 2106	19 — 87 — 91 90 86	0,197 0,208 0,210 0,213 0,219 0,221 0,221 0,222	7300 6640 7460 7970 5170 6570 6340 6100 5390	4020 3790 4290 4630 3070 3920 3790 3660 3230	3050 2750 3080 3290 2120 2690 2600 2500 2210
1571 709 16111 2158 S. 219 500 658 1973 290 270 370 S. 208 1299 S. 196 665	26 25 38 28 27 33 21 85 30 31 32 20 23 22	0,224 0,226 0,228 0,231 0,235 0,239 0,250 0,252 0,253 0,261 0,271 0,274 0,319	5460 6630 7400 6610 6780 5490 5470 7420 6010 6330 5850 5090 7970 4700 8170	3300 4030 4530 4100 4260 3510 3650 4990 4060 4270 4080 3550 5800 3470 7520	2230 2700 3010 2690 2750 2220 2190 2960 2400 2530 2320 2020 3140 1840 3100

Die in kg/mm² ausgedrückten Elasticitätskoefficienten konnten den Arbeiten von Winkelmann und Schott entnommen werden ²). Die erst in jüngster Zeit bestimmten Werte für die Gläser 278<sup>III</sup> und 1893 verdankt Straubel einer persönlichen Mitteilung von Winkelmann; die für 2175 und 2106 sind nicht bekannt, und Straubel benutzt daher die Koefficienten der Gläser, die in der Winkelmannschen Reihe die Nummern 88 und 24 tragen und den beiden genannten in der Zusammensetzung nahe stehen.

<sup>1)</sup> Vgl. Winkelmanns Handb. d. Phys. I. 224.

<sup>2)</sup> Vgl. Art. 72.

Auch für das Glas 665 war der Elasticitätskoefficient E nicht direkt beobachtet, doch hat Auerbach den Eindringungsmodul und die Härte zu:

9094 kg/mm<sup>2</sup> und 377 kg/mm<sup>2</sup>

bestimmt. Die erste dieser beiden Zahlen und die von Straubel gefundene Elasticitätszahl ermöglichten die Berechnung von E in bekannter Weise  $^1$ ).

Noch hebt Straubel hervor, dass die Schmelzung 665 sich durch eine Reihe von extremen Eigenschaften auszeichne. Sie zeige die grösste Härte, den grössten Elasticitätskoefficienten, Eindringungsund Kompressionsmodul, sowie die grösste Elasticitätszahl; ferner den kleinsten Ausdehnungskoefficienten; wahrscheinlich grosse Zug- und Druckfestigkeit und thermische Widerstandsfähigkeit, geringe elektrische Leitungsfähigkeit.

<sup>1)</sup> Vgl. Art. 77.

## VIII. Thermische Eigenschaften des Glases.

86. In diesem Abschnitte sollen der Reihe nach die specifische Wärme, das Wärmeleitungsvermögen, der thermische Ausdehnungskoefficient und der thermische Widerstandskoefficient des Glases behandelt werden. Die Arbeiten, über die hier zu berichten ist, beziehen sich fast ausschliesslich auf Glasarten, die in dem Verzeichnisse des Art. 67 vorkommen. Es wird daher auf die dort angegebene chemische Zusammensetzung verwiesen. Auch sei ausdrücklich hervorgehoben, dass die im Art. 67 mitgeteilte Winkelmannsche Zählung der Gläser in diesem Abschnitte unverändert beibehalten wird.

87. Die specifische Wärme. Die erste systematische Untersuchung über die specifische Wärme von Glasarten verschiedener Zusammensetzung hat Winkelmann, unter Anwendung der Regnault'schen Methode, ausgeführt¹).

Glasstücke von rund 100 bis 250 g Gesamtgewicht wurden in Körbchen aus Messingdraht durch Wasserdampf auf eine in der Nähe von 100° liegende Temperatur T erhitzt und dann aus dem Heizapparat in ein mit Thermometer und Rührer ausgestattetes Wasserkalorimeter gebracht, dessen Anfangstemperatur  $t_1$  nicht weit von 14° lag. Durch Ausgleich mit dem eingetauchten Körper stieg die Temperatur im Kalorimeter auf den Betrag  $t_2$ , der nicht erheblich von 18° verschieden war. Die Temperatur  $t_2$  ist durch die während des Ausgleichs an die Umgebung abgegebene Wärme beeinflusst; der Betrag, um den sie dadurch zu niedrig ausfällt, sei  $\Delta t_2$ . Bezeichnet dann:

ø das Gewicht des Glases (in Gramm),

c die specifische Wärme des Glases,

P das Gewicht des Kalorimeterwassers (in Gramm),

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 49. 401. (1893.)

A den Wasserwert des Kalorimetergefässes, Rührers und Thermometers,

B den Wasserwert des Messingkörbchens,

so ist:

$$(pc + B) T + (P + A) t_1 = (pc + B + P + A) (t_2 + \Delta t_2).$$

Aus dieser Gleichung ist c zu berechnen, nachdem die übrigen Grössen durch Beobachtung bestimmt sind.

Der Heizapparat bestand aus drei koaxialen Cylindern, von denen der innerste unten und oben durch aufgeschliffene Metallplatten geschlossen werden konnte. Er nahm das an einem Seidenfaden hängende Messingkörbehen auf, in dessen Mitte sich das Gefäss eines in zehntel Grade geteilten Thermometers befand. Durch die beiden Zwischenräume der drei Cylinder strömte Wasserdampf; nach etwa 2,5 Stunden zeigte das Thermometer hinreichend konstante Temperatur.

Das Kalorimeter wurde längere Zeit vor dem Versuche an seinen Platz unter dem Heizapparat geschoben, wo, unter Anwendung des Rührers, der Gang seiner Temperatur durch periodische Beobachtungen an seinem ebenfalls in zehntel Grade eingeteilten Thermometer festgestellt wurde. Dadurch war es möglich, den fast vollständigen Ausgleich des Kalorimeters mit seiner Umgebung abzuwarten. Unmittelbar vor dem Versuche wurde das Gewicht des Wassers bestimmt.

Nachdem dann das Messingkörbehen in das Kalorimeter hinabgelassen war, wurde wiederum der Temperaturgang durch periodische Beobachtungen (von 20 zu 20 Sekunden) verfolgt, wobei jetzt das Körbehen selbst als Rührer diente. Diese Beobachtungsreihe liefert die Ausgleichungstemperatur  $t_2$  und, in Verbindung mit den vor dem Eintauchen des Körbehens angestellten Beobachtungen, die Mittel zur Berechnung¹) der zugehörigen Korrektur  $\Delta t_2$ , die rund 0,023° betrug.

Der Wasserwert A des Kalorimetergefässes aus Messing, des Rührers und Thermometers wurde durch Rechnung zu 15,13 bestimmt.

Es wurden zwei Körbchen zur Aufnahme der Glasstücke verwandt. Das eine wog 24,23 g. Drei Versuche, die mit diesem für sich (ohne Glas) ausgeführt wurden, ergaben den Wasserwert 2,184. Daraus würde sich die specifische Wärme des Messings zu 0,09014 ergeben, während sie in der That gleich 0,093 ist. Der Unterschied

<sup>1)</sup> Das Verfahren ist ausführlich erläutert in Winkelmanns Handb. d. Phys. II. 2. 323.

rührt von der Abkühlung her, die das Körbchen auf seinem Wege aus dem Heizapparate in das Kalorimeter erfährt. Dieser Fehlerquelle trägt der Wasserwert 2,184 Rechnung. Zwei Kontrollversuche, bei denen etwa 336 g Messing in das Körbchen gebracht waren, ergaben für das Metall die zu erwartende grössere specifische Wärme.

Das zweite Körbchen wog 31,77 g und sein Wasserwert ist demnach mit dem Betrage:

$$\frac{2,184 \cdot 31,76}{24,33} = 2,863$$

anzusetzen.

Das Gewicht P des Kalorimeterwassers betrug rund 500 g.

In dieser Weise wurden bei 11 Gläsern je 3, dann bei noch weiteren 7 je 2 Versuche ausgeführt und berechnet. Die Differenzen der so für ein Glas gefundenen Werte der specifischen Wärme erreichten in keinem Falle  $1^{0}/_{0}$ . Die aus den Einzelwerten berechneten Mittel sind in der Tabelle des nächsten Artikels unter "beobachtet" angegeben. Winkelmann schätzt ihre aus konstanten Fehlerquellen hervorgehende Unsicherheit im ungünstigsten Falle auf höchstens  $0,6^{0}/_{0}$ .

88. Berechnung der specifischen Wärme aus der chemischen Zusammensetzung des Glases. Wenn die glasbildenden Oxyde mit ihren unveränderten specifischen Wärmen in die Glasmasse eingehen, so kann die specifische Wärme c eines Glases nach der Formel:

$$c = \frac{1}{100} \sum_{i} p_{i} c_{i}$$

berechnet werden, worin die Prozentsätze, mit denen die Oxyde vertreten sind, durch die  $p_i$  und die specifischen Wärmen der Oxyde durch die  $c_i$  bezeichnet sind. Für die 7 ersten der 14 Oxyde, die hier in Betracht kommen, hat Regnault die specifische Wärme bestimmt, und zwar in Temperaturintervallen, die den von Winkelmann gewählten gut entsprechen. Die von Regnault (1841) mitgeteilten Werte sind:

Oxyd	Specifische Wärme	Temperaturintervall
$SiO_2$	0,1913	130 990
$\mathrm{B_{2}O_{3}}$	0,2374	16 — 98
ZnO,	0,1248	17 — 98
PbO	0,05118	22 — 98
MgO	0,2439	24 - 100
$Al_2O_3$	0,2074	8 — 98
$As_2O_5$	0,1276	13 — 97

<sup>1)</sup> Ann. de chim. et de phys. (3), 1. 129.

Der für  ${\rm Al_2O_3}$  angegebene Wert ist das Mittel aus dem für Korund gefundenen: 0,1976 und dem für Sapphir bestimmten: 0,2173.

Ueber die specifischen Wärmen der weiteren 7 Oxyde sind keine Beobachtungen bekannt. Winkelmann berechnet sie unter der Voraussetzung des Wöstynschen Gesetzes, wonach ein und dasselbe chemische Atom in seinen starren Verbindungen immer mit gleicher Atomwärme auftritt. Er gelangt zu folgenden Zahlen:

Oxyd	Specifische Wärme
BaO	0,06728
$Na_2O$	0,2674
$K_2O$	0,1860
Li <sub>2</sub> O	0,5497
CaO	0,1903
$P_2O_5$	0,1902
$\mathrm{Mn}_{2}\mathrm{O}_{3}$	0,1661

Bei der Berechnung ist das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 16 und seine Atomwärme in starren Verbindungen (mit Wüllner) gleich 4,2 angenommen; die entsprechenden Grössen für Chlor gleich 35,5 und 6,26. Im einzelnen sind dann weiter folgende Unterlagen benutzt.

Das Atomgewicht des Bariums ist gleich 136,8 und die specifische Wärme des Bariumchlorids nach Regnaults Beobachtung im Intervall von 14° bis 98° gleich 0,08957.

Das Atomgewicht des Natriums ist 23; die specifische Wärme des Natriumchlorids zwischen 15° und 98° nach Regnault gleich 0,2140. Die specifische Wärme des Natriums ist nur zwischen — 28° und +6° bestimmt.

Das Atomgewicht des Kaliums ist 39; die specifische Wärme des Kaliumchlorids zwischen 14° und 99° nach Regnault gleich 0,1729. Die specifische Wärme des Kaliums ist nur zwischen — 78° und 0° bestimmt.

Das Atomgewicht des Lithiums ist 7; die specifische Wärme des Metalls zwischen 27° und 99° ist nach Regnault gleich 0,9408.

Das Atomgewicht des Calciums ist 39,9. Die specifische Wärme des Metalls zwischen o<sup>0</sup> und 100<sup>0</sup> hat Bunsen zu 0,1804 bestimmt; daraus folgt für das Calciumoxyd die specifische Wärme 0,2039. Andrerseits fand Regnault die specifische Wärme des Calciumchlorids zwischen 23<sup>0</sup> und 99<sup>0</sup> gleich 0,1642; daraus ergiebt sich für das Oxyd der Betrag 0,1767. Das Mittel beider Werte ist 0,1903.

Das Atomgewicht des Phosphors ist 31. Die specifische Wärme des Salzes  $Pb_2P_2O_7$  hat Regnault zwischen 11° und 98° gleich 0,08208 gefunden, die des Oxydes PbO ist oben angegeben; daraus folgt die des Oxydes  $P_2O_5$  gleich 0,1789. Andererseits fand Regnault für die specifische Wärme des Salzes  $Na_4P_2O_7$  den Wert 0,2283 (zwischen 17° und 98°), aus dem, mit Hülfe des oben für  $Na_2O$  angegebenen, für  $P_2O_5$  der Wert 0,1941 hergeleitet wird. Endlich fand Regnault für  $K_4P_2O_7$  (zwischen 17° und 98°) den Betrag 0,1910; daraus folgt, mit dem für  $K_2O$  angegebenen, für  $P_2O_5$  noch 0,1975. Das Mittel der drei Werte ist 0,1902.

Das Atomgewicht des Mangans ist 54.8. Für die specifische Wärme des Metalls zwischen  $14^0$  und  $97^0$  fand Regnault 0.1217; daraus ergiebt sich für das Oxyd  $Mn_2O_3$  der Betrag 0.1646. Ferner fand Regnault für das Oxyd MnO (zwischen  $13^0$  und  $98^0$ ) 0.1570; daraus folgt für das Oxyd  $Mn_2O_3$  der Wert 0.1676. Das Mittel der beiden berechneten specifischen Wärmen ist 0.1661.

Als Winkelmann mit den vorstehend angegebenen Werten für die specifischen Wärmen der verschiedenen Oxyde die specifischen Wärmen der Gläser 1—18 berechnete und die gefundenen Zahlen mit den aus seinen Beobachtungen hervorgegangenen verglich, ergab sich ein Unterschied von mehr als 2  $^0/_0$  bei den Glasarten: 1, 2, 9, 11, 16. Von diesen sind 1, 2, 11, 16 durch einen hohen Gehalt an Borsäure ausgezeichnet. Das führte auf die Vermutung, der für die specifische Wärme von  $B_2O_3$  in die Rechnung eingeführte Betrag könnte zu gross sein. Um die Frage zu entscheiden, wurde die specifische Wärme der Borsäure von neuem bestimmt; die Beobachtungen führten indessen zu einer Bestätigung des von Regnault gefundenen Wertes.

Nun hat Regnault noch für vier Salze der Borsäure die specifische Wärme bestimmt, und Winkelmann gewinnt, indem er auch diese zur Berechnung heranzieht, im ganzen fünf Werte für die specifische Wärme der Borsäure, nämlich:

0,2374 aus der Beobachtung; 0,2158 aus der specifischen Wärme 0,09046 von  $PbB_2O_4$ ; 0,2153 " " " " 0,1141 "  $PbB_4O_7$ ; 0,2421 " " " " 0,2197 "  $K_2B_4O_7$ ; 0,2252 " " " 0,2382 "  $Na_2B_4O_7$ .

Das Mittel aus allen fünf ist: 0,2272. Indem Winkelmann diese Zahl anstatt 0,2374 benutzt, im übrigen aber die oben mitgeteilten Werte für die in den Gläsern enthaltenen Oyde festhält, berechnet er die specifischen Wärmen der Glasarten I-18 von neuem. In der folgenden Tabelle sind die beobachteten Werte unter c, die berechneten unter c' zusammengestellt. Daneben steht die Differenz c-c', in Prozenten von c ausgedrückt; sie beträgt nur rund  $I^{0}/_{0}$ . Die erhebliche Abweichung beim Glase I ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass der (in der Tabelle des Art. 67) angegebene Gehalt von  $5.8^{0}/_{0}$  Lithiumoxyd thatsächlich nicht ganz in dem Glase enthalten war; nach einer Mitteilung von Schott war das benutzte Oxyd nicht trocken I).

w.	С	c'	c — c'	s	s. c
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	0,2318 0,2182 0,2086 0,2044 0,2038 0,1988 0,1958 0,1907 0,1901 0,1887 0,1644 0,1617 0,1589	0,2415 0,2192 0,2080 0,2049 0,1983 0,1964 0,1888 0,1944 0,1893 0,1668 0,1626 0,1573	$ \begin{array}{c} -4,2^{0}/_{0} \\ -0.5 \\ +0.3 \\ +0.2 \\ -0.5 \\ +0.3 \\ -0.3 \\ -1.0 \\ -2.3 \\ -0.3 \\ -1.5 \\ -0.6 \\ +0.9 \end{array} $	2,238 2,243 2,424 2,480 2,370 2,585 2,479 2,629 2,588 2,518 3,527 2,848 3,070	0,5188 0,4894 0,5056 0,5056 0,5069 0,4830 0,5139 0,4854 0,5013 0,4920 0,4751 0,5798 0,4605 0,4878
14 15 16 17	0,1464 0,1398 0,1359 0,1257 0,08174	0,1439 0,1379 0,1344 0,1272 0,08201	+ 1,0 + 1,4 + 1,1 - 1,2 - 0,3	3,238 3,532 3,691 3,578 5,831	0,4740 0,4938 0,5016 0,4498 0,4766

Winkelmann vergleicht mit den specifischen Wärmen der 18 Glasarten noch ihre ebenfalls von ihm bestimmten specifischen Gewichte. Das Produkt beider Grössen ist nicht konstant.

89. Beobachtungen über die Wärmeleitung verschieden zusammengesetzter Gläser hat O. Paalhorn im physikalischen Institut der Jenaer Universität ausgeführt<sup>2</sup>). Die Untersuchung erstreckt sich auf die 15 Glasarten, die in der Winkelmannschen Zählung (Art. 67) die Nummern 69—83 tragen.

Zu den Beobachtungen diente der von C. Christiansen unter dem Namen der Leitungssäule eingeführte Apparat<sup>3</sup>), in der Einrichtung, die Winkelmann zu seinen Versuchen über die Abhängigkeit der Wärmeleitung der Gase von der Temperatur<sup>4</sup>) benutzt hat.

I) Winkelmann l. c. 415.

<sup>2)</sup> Dissertation, Jena 1894.

<sup>3)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 14. 23. (1881.)

<sup>4)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 29. 68, (1886.)

Den wesentlichsten Teil der Leitungssäule bilden drei kreisrunde Kupferplatten, die horizontal über einander angeordnet, und deren zwei Zwischenräume mit den auf ihr Leitungsvermögen zu prüfenden Stoffen ausgefüllt sind. Der obersten Platte wird dauernd Wärme zugeführt, der untersten ebenso Wärme entzogen, und so eine Wärmebewegung in der Leitungssäule hervorgerufen. Nach einiger Zeit wird diese Bewegung stationär, was sich durch Temperaturbeobachtungen feststellen lässt. Für den stationären Zustand gilt eine Gleichung, die das Leitungsvermögen der eingeschalteten Stoffe enthält; sie bringt einfach die Thatsache zum Ausdruck, dass die mittlere Platte fortdauernd ebensoviel Wärme abgiebt, wie sie aufnimmt.

Die von Paalhorn angewandten Kupferplatten waren vergoldet, hatten einen Durchmesser von 11 cm und waren 1,503 cm dick. In die cylindrische Seitenfläche jeder Platte war ein Loch von 5,2 cm Tiefe und 0,6 cm Durchmesser gebohrt. Die Bohrungen dienten zur Aufnahme von Thermometern. Das in die untere Platte einzuführende Thermometer hatte eine von  $-3^{\circ}$  bis  $+35^{\circ}$  reichende Skala, die fünftel Grade angab; das für die mittlere Platte bestimmte reichte von  $+9^{\circ}$  bis  $+42^{\circ}$  und gab zehntel Grade an; für die obere Platte waren zwei Thermometer hergestellt: das eine reichte von  $+33^{\circ}$  bis  $+75^{\circ}$  in fünftel Graden, das andere von  $+69^{\circ}$  bis  $+100^{\circ}$  in zehntel Graden. Alle vier Thermometer waren aus Jenaer Glas in einer ihrem Zweck entsprechenden Form angefertigt und mit einem Normalthermometer verglichen.

Die drei Kupferplatten wurden so orientiert, dass die aus ihnen hervorragenden Thermometerskalen über einander lagen. Zwischen die obere und mittlere Platte war eine Luftschicht, zwischen die mittlere und untere eine Kreisscheibe aus dem zu untersuchenden Glase eingeschaltet.

Die Luftschicht wurde durch drei zwischengelegte Glasplättchen von etwa 1 mm² Fläche hergestellt, die in zwei verschiedenen Stärken angefertigt waren. Bei Anwendung der dünneren Plättchen hatte die Luftschicht eine Dicke von 0,023458 cm, bei Anwendung der stärkeren war sie 0,048088 cm dick.

Die eingeschalteten Glasscheiben hatten den Durchmesser der Kupferplatten und eine Dicke von rund 0,5 cm.

Zur Aufnahme der beschriebenen Leitungssäule diente ein Kasten aus Eisenblech von quadratischem Querschnitt. Mitten im Boden dieses Behälters war eine Messingplatte von 16 cm Durchmesser eingelötet; auf diese Platte wurde die Leitungssäule gesetzt, und zwar so, dass die in den Kupferplatten steckenden Thermometer in einer

Diagonalebene des Kastens lagen. Die Unterseite der Messingplatte wurde von kaltem Wasser bespült. In die Seitenwände des Behälters waren Glasscheiben eingesetzt. Sein Deckel hatte in der Mitte eine kreisrunde Oeffnung. Diese wurde durch ein Messinggefäss geschlossen, dessen abgeschliffene Bodenfläche 11 cm Durchmesser hatte, also genau auf die Kupferplatte der Leitungssäule passte. Dem Messinggefäss wurde aus einem genügend weit entfernten Dampfentwickler Wasserdampf zugeführt.

Endlich waren noch innerhalb des eisernen Behälters in der Höhe der mittleren Kupferplatte drei Thermometer horizontal und parallel zu einander aufgestellt. Das Quecksilbergefäss des ersten befand sich dicht an der Leitungssäule, das des zweiten in der Mitte zwischen der Säule und der Vorderwand des Behälters, das des dritten in einer Ecke nahe an der Glasscheibe der Wand. Alle drei zeigten ganze Grade; sie dienten zur Beobachtung der Temperatur in der Umgebung der Leitungssäule.

Jeder einzelne Versuch begann mit der Zufuhr von Wasserdampf. Sobald sich hierauf eine Temperaturzunahme der mittleren Kupferplatte zeigte, wurde die Wasserleitung in Thätigkeit gesetzt und der unteren Platte Wärme entzogen. Bald zeigten die obere und die untere Platte konstante Temperaturen, während die mittlere sich anfangs schneller, dann langsamer dem stationären Zustande näherte. Wenn die Schwankungen der mittleren Platte nur noch gering waren, wurde mit den Temperaturablesungen begonnen.

**90.** Berechnung der Beobachtungen. Die mittlere Kupferplatte der im vorhergehenden Artikel beschriebenen Leitungssäule empfange (in der Zeiteinheit) von der oberen durch Leitung die Wärmemenge L und durch Strahlung die Wärmemenge S. Andererseits gebe sie durch Leitung den Wärmebetrag l an die untere Platte ab und durch Leitung, Strahlung und Konvektion den Betrag  $\omega$  an die Umgebung der Leitungssäule. Endlich verliere die Glasplatte durch Leitung, Strahlung und Konvektion den Betrag  $\sigma$ . Dann besteht die Gleichung:

$$L + S = l + \omega + \sigma \quad . \quad . \quad (1.)$$

Von den fünf in dieser Gleichung vorkommenden Grössen enthält nur l das in Frage stehende Wärmeleitungsvermögen der Glasplatte. Bezeichnet:

R den Radius der Kupferplatten,

t2 die Temperatur der mittleren Kupferplatte,

 $t_3$  ,, ,, unteren Hovestadt, Jenaer Glas.

d die Dicke der Glasplatte,

k<sub>0</sub> das absolute Wärmeleitungsvermögen der Luft bei o<sup>0</sup>,

k das Wärmeleitungsvermögen des Glases für die Temperatur  $\frac{1}{2}(t_2+t_3)$ , bezogen auf Luft von o<sup>0</sup>,

so ist 1):

$$l = \frac{\pi R^2}{d} \cdot k_0 k (t_2 - t_3).$$

Setzt man diesen Wert für l in die Gleichung (1.) ein und löst nach k auf, so folgt:

 $k = \frac{d(L + S - \omega - \sigma)}{\pi R^2 k_0 (t_2 - t_3)} . . . . (2.)$ 

Für die auf der rechten Seite dieser Gleichung auftretenden Grössen, soweit sie nicht unmittelbar Beobachtungsergebnisse sind, gilt folgendes.

Das Wärmeleitungsvermögen der Luft bei der Temperatur t wird durch einen Ausdruck von der Form  $k_0$  (1 + a t) dargestellt; dann ergiebt sich für L der dem Werte l entsprechende Ausdruck:

$$L = \frac{\pi R^2}{d_0} \cdot k_0 \left( 1 + \frac{\alpha}{2} [t_1 + t_2] \right) (t_1 - t_2), \quad . \quad . \quad (3.)$$

worin  $d_0$  die Dicke der Luftschicht zwischen der oberen und mittleren Kupferplatte und  $t_1$  die Temperatur der oberen bezeichnet. Aus Beobachtungen von Winkelmann<sup>2</sup>) entnimmt Paalhorn die numerischen Werte:

$$k_0 = 0,0000555 \frac{g}{\text{cm sec}}$$
  
  $a = 0,00206$ .

Die Strahlungsgrösse S wird nach einer von Christiansen<sup>3</sup>) entwickelten Formel wiedergegeben durch:

$$S = \frac{\pi R^2 e A^2}{2A - A^2} \cdot ([t_1 + 273]^4 - [t_2 + 273]^4), \quad . \quad . \quad (4.)$$

worin e das Emissionsvermögen eines schwarzen Körpers und A das Absorptionsvermögen der Kupferplatten bedeutet. Der numerische Wert von e ist nach Christiansen<sup>4</sup>):

Vgl. Christiansen l. c. 24; auch Winkelmanns Handbuch d. Physik II.
 307.

Ann. d. Phys. u. Chem. 44. 452. (1891), auch Winkelmanns Handb. d. Phys.
 319; ferner Ann. 29. 101. (1886), Handb. II. 2. 317.

<sup>3)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 19. 271. (1883), auch Winkelmanns Handb. II. 2. 214.

<sup>4)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 19. 279. (1883), auch Winkelmanns Handb. II. 2, 214.

$$e = 1,21 \cdot 10^{-12} \frac{g}{\text{cm}^2 \text{sec}} \cdot$$

Der Wert von A konnte direkten Bestimmungen nicht entnommen werden. Christiansen hat für das Absorptionsvermögen einer blank versilberten Kupferplatte den Betrag 0,051 und für eine matt versilberte Messingfläche 0,069 gefunden 1). Das Mittel beider Zahlen ist 0,06. Diesen Wert von A verwendet Paalhorn auch für die vergoldeten Kupferplatten seiner Leitungssäule.

Die Wärmemenge  $\omega$  wird von dem Cylindermantel der mittleren Kupferplatte (in der Zeiteinheit) an die Luft abgegeben. Sie lässt sich nur annähernd bestimmen. Winkelmann²) hat zuerst gezeigt, dass die Abkühlungsgeschwindigkeit einer Metallplatte in einem Gase abhängig ist von der Orientierung der Platte im Raume. Aus der beobachteten Abkühlung lässt sich daher nicht ohne weiteres berechnen, wie gross die von einzelnen Flächenstücken abgegebenen Wärmemengen sind. Winkelmann stellt die von der Flächeneinheit in der Zeiteinheit an die Umgebung abgegebene Wärmemenge durch einen Ausdruck von der Form:

$$H \cdot \vartheta^x$$

dar, worin  $\vartheta$  die Temperaturdifferenz zwischen Metall und Gas bezeichnet. Aus seinen Beobachtungen an Kupferplatten von verschiedener Form und Stellung ermittelt er dann für die cylindrische Mantelfläche einer horizontalen Kreisplatte in Luft die wahrscheinlichen numerischen Werte:

$$x = 1.181$$
 $H = 77 \cdot 10^{-6} \frac{g}{\text{cm}^2 \text{ sec}}$ 

Diese Zahlen verwendet Paalhorn auch für die vergoldete mittlere Kupferplatte seines Apparates; ist deren Dicke D, so wird demnach:

$$\omega = 2 \pi RD \cdot 77 \cdot 10^{-6} (t_2 - t_4),^{1, 181} . . . (5.)$$

worin  $t_4$  die Lufttemperatür in der Umgebung der Leitungssäule bezeichnet.

Der für die Zeiteinheit berechnete Wärmeverlust  $\sigma$  lässt sich in folgender Weise bestimmen. Es sei  $\sigma_1$  die Wärmeabgabe einer Kupferplatte von denselben Dimensionen und unter denselben Verhältnissen wie die Glasplatte; dann ist nach (5.)

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 19. 279. (1883).

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 29. 92. (1886).

$$\sigma_1 = 2 \pi R d \cdot 77 \cdot 10^{-6} \left( \frac{t_2 + t_3}{2} - t_4 \right)^{1,181} \quad . \quad . \quad (6.)$$

Ferner sei  $\sigma_2$  der durch Strahlung allein hervorgerufene Wärmeverlust einer solchen Kupferplatte; dann wird:

$$\sigma_2 = 2 \pi R d \cdot e A \left[ \left( \frac{t_2 + t_3}{2} + 273 \right)^4 - \left( t_4 + 273 \right)^4 \right] . . . (7.)$$

Endlich sei  $\sigma_3$  der durch Strahlung allein hervorgerufene Wärmeverlust der Glasplatte; dann ist:

$$\sigma_3 = 2 \pi R d \cdot \varepsilon \left[ \left( \frac{t_2 + t_3}{2} + 273 \right)^4 - \left( t_4 + 273 \right)^4 \right], \quad (8.)$$

wenn mit ε das Emissionsvermögen des Glases bezeichnet wird.

Lässt man nun die Annahme zu, dass die Glasplatte durch Leitung und Konvektion ebensoviel Wärme an die umgebende Luft verliere wie die Kupferplatte, so ergiebt sich für  $\sigma$  der Wert:

$$\sigma = \sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3$$
 . . (9.)

Für das Emissionsvermögen  $\varepsilon$  des Glases, hat Graetz<sup>1</sup>) den numerischen Wert:

$$\varepsilon = 1,0846 \cdot 10^{-12} \frac{g}{\text{cm}^2 \text{sec}}$$

gefunden. Aus einer älteren Arbeit von Lehnebach<sup>2</sup>) geht der Wert:

$$\varepsilon = 1,1016 \cdot 10^{-12} \frac{g}{\text{cm}^2 \text{sec}}$$

hervor. Das Mittel beider Zahlen unterscheidet sich wenig von  $1,095 \cdot 10^{-12}$ , welchen Wert Paalhorn zur Berechnung des mit  $\sigma_8$  bezeichneten Anteiles benutzt.

In der bisher beschriebenen Weise wurden Beobachtung und Berechnung zunächst für das Bleiglas 69 durchgeführt. Die angewandte Glasplatte war 1,075 cm dick, die Luftschicht zwischen der oberen und mittleren Kupferplatte 0,048 088 cm. Die Dauer des stationären Zustandes in der Leitungssäule belief sich in drei Versuchen auf 12, 10, 14 Minuten. Während dieser Zeit wurden jedesmal von 2 zu 2 Minuten die Thermometer abgelesen. Die korrigierten Mittel beim ersten Versuche waren z. B.:

Annal. d. Phys. u. Chem. 11. 930. (1880), auch Winkelmanns Handb. d. Phys. II. 2. 251.

Annal, d. Phys. u. Chem. 151. 108. (1874), auch Winkelmanns Handb. II.
 214-215.

$$t_1$$
  $t_2$   $t_3$   $t_4$   $96,13^0$   $58,29^0$   $13,75^0$   $20,3^0$ 

Mit diesen Temperaturen erhält man folgende Werte, die eine Anschauung von den in der Leitungssäule herrschenden Verhältnissen geben:

$$L = 4.81$$
 g/sec  
 $S = 0.02318$   $\omega = 0.29329$   $\sigma = 0.13944$ .

Daraus geht der Wert k=20,156 hervor, der für die Temperatur  $^{1}/_{2}$   $(t_{2}+t_{3})=36,02^{0}$  gültig ist. Alle drei Versuche lieferten für das auf Luft von  $0^{0}$  bezogene Wärmeleitungsvermögen des Bleisilikates bei der Temperatur  $35,99^{0}$  die Zahl 20,146.

**91.** Das absolute Wärmeleitungsvermögen des Glases 79. Die im vorhergehenden Artikel mitgeteilten Beobachtungen am Glase 69 sind nicht als abschliessend zu betrachten.

Um den Einfluss einer unvollständigen Berührung zwischen der Glasplatte und den beiden benachbarten Kupferplatten zu ermitteln, wurde das Glas 69 von neuem untersucht, nachdem die daraus hergestellte Platte mit einer dünnen Schicht Glycerin überzogen war. Dabei ergab sich ein merklich grösserer Wert für k. Die an diesem noch wegen des eingeschalteten Glycerins anzubringende Korrektur erwies sich als so unerheblich, dass sie für die Folge unberücksichtigt blieb.

Nachdem sich einmal, bei sehr feuchter Luft, auf der unteren Kupferplatte der Leitungssäule Wasserdampf zu kleinen Tröpfchen kondensiert hatte, wurde von da ab nur noch in vorher getrockneter Luft beobachtet.

Weiterhin ergaben vergleichende Bestimmungen mit einer 1,0704 cm dicken Platte des Glases 69, dass die Dicke der angewandten Luftschicht keinen nachweisbaren Einfluss ausübte. Eine Schicht von 0,048088 cm und eine andere von 0,023458 cm Dicke lieferten gut übereinstimmende Resultate.

Hiernach blieb noch zu untersuchen, ob die Dicke der benutzten Glasplatten und ihre durch  $^1/_2$   $(t_2+t_3)$  dargestellte Mitteltemperatur die gefundenen Zahlen merklich beeinflussten. Die folgende Zusammenstellung der Mittel dreier Versuchsreihen:

	Glas 69.	
d	$^{1}/_{2} \ (t_{2} + t_{3})$	k
1,0704 cm	37,150	20,377
1,0704	44.93	20,334
0,4574	29,69	18,198

liess eher einen Einfluss der Plattendicke als der Temperatur vermuten.

Um die Frage zu entscheiden, wurden drei weitere Versuchsreihen mit drei verschiedenen Platten des Glases 79 ausgeführt, wobei die Luftschicht stets 0,048088 cm dick war. Sie lieferten folgende Ergebnisse:

	Glas 79.	
d	$^{1}/_{2}(t_{2}+t_{3})$	k
0,9168 cm	31,150	35,815
0,5899	19,15	33,523
0,2515	21,30	35,060.

Im Gegensatz zu den oben angeführten Beobachtungsreihen nimmt der Wert von k hier mit der Temperatur zu und ab. Man kann daraus den Schluss ziehen, dass die Beobachtungsfehler von derselben Grössenordnung seien, wie die durch die verschiedene Stärke der Glasplatten und ihre ungleiche Temperatur hervorgebrachten Unterschiede.

Lässt man diesen Schluss zu, so ergeben sich als Mittel aus den für die verschiedenen Glasdicken gefundenen Zahlen die Beträge:

Glas	k
69	19,277
79	34,802.

Von diesen beiden Werten wird, mit Rücksicht auf die weiteren Beobachtungen an den noch übrigen Glasarten, nur der zweite als endgültig betrachtet.

Ist demnach  $K_1$  das Wärmeleitungsvermögen des Glases 79 in absolutem Masse, so ergiebt sich, gemäss der Beziehung  $K_1=k\cdot k_0$ , der Wert:

$$K_1 = 0.0019315 \frac{g}{\text{cm sec}}$$

Er kann als der Mitteltemperatur  $\frac{1}{3}$  (31,15 $^{0}$ +19,15 $^{0}$ +21,30 $^{0}$ )=23,87 $^{0}$  zugeordnet gelten.

92. Relatives Wärmeleitungsvermögen, bezogen auf das Glas 79. Wenn man die Luftschicht der Leitungssäule durch eine

Glasplatte ersetzt, so findet keine Wärmestrahlung von der oberen zur mittleren Kupferplatte statt; demnach fällt in der Gleichung (1.) des Art. 90 das Glied S weg. Ferner zeigt die Berechnung von Versuchen, bei denen die untere Glasplatte nur etwa 0,5 cm dick ist, dass in diesen Fällen die Grösse  $\sigma$  vernachlässigt werden darf. Es wird dann also:

$$L = l + \omega$$
 . . (1.)

Hat ferner die untere Glasplatte, von der Dicke d, das absolute Wärmeleitungsvermögen K, so ist:

$$l = \frac{\pi R^2}{d} \cdot K(t_2 - t_3) \quad . \quad . \quad (2.)$$

Sind  $d_1$  und  $K_1$  die entsprechenden Grössen bei der oberen Glasplatte, so hat man ebenso:

$$L = \frac{\pi R^2}{d_1} \cdot K_1 (t_1 - t_2) \quad . \quad . \quad (3.)$$

Setzt man die Werte von l und L aus (2.) und (3.) und den von  $\omega$  aus der Gleichung (5.) des Art. 90 in (1.) ein, so wird:

$$\frac{K}{K_1} = \frac{d(t_1 - t_2)}{d_1(t_2 - t_3)} - \frac{154 \cdot 10^{-6} dD(t_2 - t_4)^{1,181}}{K_1 R(t_2 - t_3)} \cdot \dots (4.)$$

Die Brauchbarkeit der Gleichung (4.) hat Paalhorn zunächst dadurch geprüft, dass er in die Leitungssäule die beiden schon früher untersuchten Platten aus ein und demselben Glase 79 einschaltete, deren Dicken d = 0.5899 cm und  $d_1 = 0.2515$  cm waren. Es wurden drei Versuchsreihen ausgeführt und bei der Berechnung nach (4.) wurde der am Schlusse des vorhergehenden Artikels mitgeteilte Wert  $K_1 = 0.0019315$  cm<sup>-1</sup> g sec<sup>-1</sup> benutzt. So ergab sich als Mittel:

$$\frac{K}{K_1} = 0.93003.$$

Die Temperaturen der beiden Glasplatten waren bei diesen Versuchen im Mittel:

$$\frac{1}{2}(t_2 + t_3) = 25,63^{\circ} \text{ und } \frac{1}{2}(t_1 + t_2) = 40,16^{\circ}.$$

Die gefundene Zahl bleibt nicht unerheblich hinter dem Betrage I zurück; Paalhorn nimmt an, dass damit das Mass für einen unter ähnlichen Verhältnissen konstanten Fehler gewonnen sei. Es wurde nämlich für weitere Versuche die obere Platte aus dem Glase 79 (von 0,2515 cm Dicke) dauernd beibehalten, an die untere Stelle aber wurden der Reihe nach etwa 0,5 cm dicke Platten aus den übrigen zu untersuchenden Glasarten gebracht und damit je drei Beobachtungs-

reihen durchgeführt. Der aus den Beobachtungen nach der Gleichung (4.) berechnete Wert des Verhältnisses  $K|K_1$  wird dann, um K zu erhalten, mit:

$$\frac{0,0019315}{0,93003} = 0,0020768$$

multipliziert.

Die Berechtigung dieses Verfahrens konnte wenigstens in einem Falle geprüft werden. Die 0,4574 cm dicke Platte des Glases 69 ergab den Beobachtungswert:

$$\frac{K}{K_1}$$
 = 0,52131.

Durch die angegebene Korrektur erhöht sich dieser auf:

$$\frac{0,52131}{0,93003} = 0,56053.$$

Andererseits ist das Verhältnis der im vorhergehenden Artikel angegebenen Mittelwerte von k für die Gläser 69 und 79:

$$\frac{19,277}{34,802} = 0,55390.$$

Die gute Uebereinstimmung bestätigt für diesen Fall die Brauchbarkeit der angewandten Methode. Wie man leicht bemerkt, ist indessen die Zulässigkeit der Berechnungsweise an die Bedingung geknüpft, dass das Wärmeleitungsvermögen der in der folgenden Zusammenstellung mit B bezeichneten Glasplatte nicht um einen messbaren Betrag von dem Werte 0,0019315 cm<sup>-1</sup> g sec<sup>-1</sup> (d. h. von k = 34,802) ver-

Platte	Glas	d	k	$^{1}/_{2}(t_{2}+t_{3})$
A	69	0,4574 cm	18,198	29,690
В	79	0,5899	33,523	19,15
С	79	0,2515	35,069	21,30

schieden war, als für sie der Wert  $K/K_1 = 0.93003$  gefunden wurde. War die Bedingung erfüllt, so hatte bei diesen Versuchen C ein wirklich oder scheinbar grösseres Leitungsvermögen, das dann auch bei allen folgenden Versuchen mit den übrigen Glasarten als Mass diente. Die Unsicherheit des für  $K_1$  in die Gleichung (4.) einzusetzenden Wertes übt dabei keinen merklichen Einfluss aus.

Die früher mit eingeschalteter Luftschicht ausgeführten Bestimmungen beweisen nicht sicher, dass die angegebene Bedingung erfüllt war. Es liegt daher nahe, eine von dieser Bedingung unabhängige Berechnung wenigstens zu vergleichen.

Aus den hier wieder zusammengestellten Beobachtungswerten ergiebt sich für das Leitungsvermögen von *B*, bezogen auf das von *C*, die Zahl:

$$\frac{33,523}{35,069} = 0,95592.$$

Der unmittelbare Vergleich von B und C hat aber die Verhältniszahl 0,93003 ergeben. Demnach wären bei Versuchen dieser Art die Beobachtungswerte durch Multiplikation mit:

$$\frac{0,95592}{0,93003} = 1,02783$$

zu korrigieren, um dem scheinbar oder durch die erhebliche Temperatursteigerung wirklich erhöhten Leitungsvermögen von C Rechnung zu tragen. Da für die Platte C der Wert k=35,069 das absolute Leitungsvermögen:

$$35,069 \cdot 555 \cdot 10^{-7} = 0,0019463 \frac{g}{\text{cm sec}}$$

ergiebt, so würden die beobachteten  $K/K_1$  durch Multiplikation mit:

$$1,02783 \cdot 0,0019463 = 0,0020005$$

auf absolutes Mass zurückzuführen sein. Da endlich:

$$\frac{0,0020005}{0,0020768} = 0,963$$

ist, so würden auf diesem Wege die von Paalhorn berechneten Endwerte um  $3.7\,^{0}/_{0}$  ihres Betrages verkleinert werden. Die Prüfung an dem Glasse 69 liefert auch hier ein günstiges Ergebnis, da einerseits:

$$0,52131 \cdot 1,02784 = 0,53582$$

und andererseits:

$$\frac{18,198}{33,523} = 0,54285$$

ist.

93. Wärmeleitung und chemische Zusammensetzung des Glases. Die von Paalhorn gefundenen Werte für das absolute Wärmeleitungsvermögen K der untersuchten 15 Glasarten 69 — 83 sind in der nachstehenden Tabelle unter der Ueberschrift "beobachtet" wiedergegeben. Die Zahlen beziehen sich auf Temperaturen, die sich von  $25^{\circ}$  nicht erheblich entfernen.

Um den Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf das Wärmeleitungsvermögen des Glases zu ermitteln, hat Paalhorn die

	X in cm	Differenz	
W.	beobachtet	berechnet	beob.—ber.
69	0,00 1083	0,00 1094	- I <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
70	1304	1324	2
7 I -= 27	1409	1406	+ 0
72	1433	1379	+ 4
73	1445	1572	— 9
74	1470	1401	.+ 5
75 = 23	1610	1511	+ 6
76	1650	1479	+ 10
77	1832	1661	+ 9
78	1861	1879	I
79	1931	1954	I
80 = 5	2267	2092	+ 8
81	1938	1905	+ 2
82	1972	2024	- 3
83	1952	1954	— o

vorstehenden Zahlen in bekannter Weise als lineare Funktionen der Prozentsätze darzustellen versucht, mit denen die verschiedenen glasbildenden Oxyde in den einzelnen Gläsern vertreten sind. Er gebraucht zu dem Zwecke die folgenden Koefficienten für die Reihe der Oxyde:

Oxyd	Paalhorn	Winkelmann
$SiO_2$	0,0000 220	
$B_2O_3$	160	0,0000 150
ZnO	110	100
PbO	80	
MgO	82	84
$\text{Al}_2\text{O}_3$	200	
$As_2O_5$	20	
BaO	110	100
$Na_2O$	160	
$K_2O$	10	
CaO	320	
$P_2O_5$	160	

Später hat Winkelmann¹) die Berechnung wiederholt und durch Abänderung der Koefficienten für die vier Oxyde:  $B_2O_3$ , ZnO, MgO, BaO einen noch etwas besseren Anschluss der berechneten Werte von K an die beobachteten erreicht. In der Tabelle über das absolute Wärmeleitungsvermögen sind unter "berechnet" die von Winkelmann erhaltenen Zahlen angegeben.

i) Ann. d. Phys. u. Chem. 51. 738. (1894).

94. Bestimmung der relativen Leitungsfähigkeit einiger Gläser nach der Isothermenmethode. W. Voigt hat gezeigt, dass man die de Sénarmontsche Methode zur Darstellung der Isothermen auf der Oberfläche eines ungleich temperierten Körpers 1) vervollkommnen kann, indem man den leicht schmelzenden Ueberzug nicht aus einem Gemisch von Wachs und Terpentin, sondern aus reiner Elaidinsäure mit einem geeigneten Zusatz der genannten beiden Stoffe herstellt. In diesem Gemische besitzt die Elaidinsäure einen gut definierten Schmelzpunkt in der Nähe von 45°; sie krystallisiert beim Erstarren in sehr kleinen Individuen und liefert deshalb Schmelz- und Erstarrungskurven von ausserordentlicher Schärfe und Feinheit.

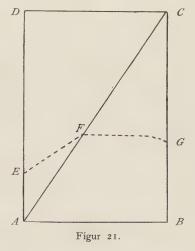
Diese Isothermen hatte Voigt bereits bei einer neuen Methode zur Bestimmung der Verhältnisse der thermischen Hauptleitungsfähigkeiten in Krystallen benutzt. Dann handelte es sich darum, zu zeigen, wie man die Isothermen unter Umständen auch zur Bestimmung der relativen Leitungsfähigkeit fester Körper mit Vorteil benutzen könne.

Dieser Nachweis wurde an drei Jenaer Glasarten erbracht, deren chemische Zusammensetzung zwar nicht angegeben ist, die aber nach einer Mitteilung von Schott nahezu mit den Gläsern 19, 20, 21 der Winkelmannschen Reihe (Art. 67) übereinstimmen 2).

Für die in Rede stehende Untersuchung setzt man aus zwei Platten von gleicher Dicke und von der Form kongruenter rechtwinkeliger

Dreiecke: ABC und ADC (Fig. 21), durch Verkitten der Hypotenusenflächen eine rechteckige Platte ABCD zusammen, deren Seitenverhältnis am besten ungefähr gleich dem Verhältnis der Leitungsfähigkeiten genommen wird.

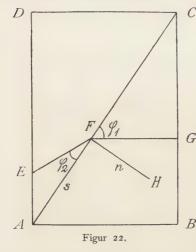
Die rechteckige Platte wird mit dem Gemisch aus Elaidinsäure, Wachs und Terpentin recht dünn und gleichmässig überzogen. Dann legt man sie mit der kürzeren Kathetenfläche AB der besser leitenden Hälfte ABC an einen auf 70-900 erwärmten amalgamierten Kupferklotz. Auf der Platte bildet sich nun die allmählich fortschreitende Schmelzkurve EFG. Bei Anwendung der erforderlichen



2) Ann. d. Physik u. Chemie 64. 95. (1898).

<sup>1)</sup> Vgl. Winkelmanns Handb. d. Physik. II. 1. 301.

Vorsichtsmassregeln werden die Schmelzkurven überraschend klar und geradlinig und gestatten die Messung der Winkel CFG und



C AFE bis auf Bruchteile eines Grades. Aus diesen beiden Winkeln lässt sich aber das Verhältnis der Leitungsfähigkeiten der beiden Platten ABC und ADC berechnen. Da hierbei eine Unsicherheit beider Winkel um je 0,25 Grad einer Unsicherheit des fraglichen Verhältnisses um 2 % entspricht, so ist die Genauigkeit der Methode nicht unbeträchtlich.

Es sei (Fig. 22) AF = s und das auf AF senkrechte FH = n, ferner bezeichne  $t_1$  die Temperatur im Bereiche ABC. Geht man dann von F

zu einem benachbarten Punkte auf FG über, so ist, da die Schmelzkurve eine Isotherme darstellt:

$$\frac{\partial t_1}{\partial s} ds + \frac{\partial t_1}{\partial n} dn = 0$$

oder:

$$\frac{\partial t_1}{\partial s} + tg \, \varphi_1 \cdot \frac{\partial t_1}{\partial n} = 0.$$

Ebenso wird, wenn  $t_2$  die Temperatur in ADC bezeichnet:

$$\frac{\partial t_2}{\partial s} + tg \, \varphi_2 \cdot \frac{\partial t_2}{\partial n} = 0.$$

Da nun in AC überall  $t_1 = t_2$  wird, so folgt:

$$tg \varphi_1 \cdot \frac{\partial t_1}{\partial n} = tg \varphi_2 \cdot \frac{\partial t_2}{\partial n} \cdot \dots$$
 (1.)

Andererseits ist:

$$K_1 \cdot \frac{\partial t_1}{\partial n} = K_2 \frac{\partial t_2}{\partial n}, \quad . \quad . \quad (2.)$$

wenn  $K_1$  das Wärmeleitungsvermögen von ABC und  $K_2$  das von ADC bezeichnet 1).

Aus den beiden letzten Gleichungen folgt durch Division:

$$\frac{K_1}{tg\,\varphi_1} = \frac{K_2}{tg\,\varphi_2}$$

<sup>1)</sup> Vgl. etwa Winkelmanns Handbuch d. Phys. II. 2. 270.

oder auch:

$$K_1 \cot g \varphi_1 = K_2 \cot g \varphi_2$$
 . . (3.)

Diese Gleichung nennt Voigt das Brechungsgesetz der Isothermen.

Aus den Gläsern 19, 20, 21 wurden, durch Kombination von je zweien, im ganzen drei Doppelplatten hergestellt. Alle drei hatten

quadratische Form und jede wurde nach einander von beiden Kathetenflächen der besser leitenden Hälfte aus erwärmt.

Die nebenstehende Figur 23 stellt in etwa dreifacher Vergrösserung eine der benutzten Doppelplatten dar; sie ist von unten und von rechts her erwärmt. Die Abkühlung geschah sehr langsam; infolge dessen sind dabei grössere Krystallindividuen entstanden, und die Schmelzkurven erhielten ausserordentliche Feinheit und Schärfe, die freilich in



Figur 23.

heit und Schärfe, die freilich in der Abbildung nicht sehr deutlich wiedergegeben werden.

Die Messung der Winkel, die in den drei Kombinationen die beiden Isothermenzweige jedesmal mit der Diagonale der Doppelplatte bildeten, ergab folgende Werte:

I	9	20	19	21	21	20
		25,7 ° 31,6	44,8 ° 45,1	36,0° 37,0	45,6° 47,0	34,8° 37,1

Die aus diesen Winkeln nach der Gleichung (3.) berechneten Verhältnisse  $K_1:K_2$  sind in der folgenden Zusammenstellung unter der Ueberschrift "beobachtet" wiedergegeben, und zwar unter a die jedesmal aus dem ersten, unter b die aus dem zweiten Winkelpaar ermittelten. Dann folgen die Mittel aus diesen beiden Werten. Endlich stehen unter "berechnet" die Zahlen, zu denen man gelangt, wenn man jedes Verhältnis aus den beiden andern errechnet. Die beiden letzten Reihen zeigen sehr gute Uebereinstimmung.

$K_1:K_2$	a	ь	$\frac{1}{2}(a+b)$	berechnet
19:20 19:21 21:20	2,035 1,367 1,469	1,877 1,332 1,418	1,956 1,349 1,443	1,947 1,355 1,450

Da Paalhorn für das Glas 19=5 das absolute Wärmeleitungsvermögen:

 $K = 0.00 2267 \text{ cm}^{-1} \text{ g sec}^{-1}$ 

gefunden hat (Art. 93), so folgt:

Bei Verwendung dieser letzten Zahlen darf man nicht übersehen, dass die drei von Voigt untersuchten Gläser mit denen die Winkelmann unter 19, 20, 21 versteht, nicht ganz identisch sind.

95. Fortsetzung: Anwendung der Isothermenmethode auf 25 verschiedene Glasarten. Auf Anregung und mit Unterstützung von Voigt hat in jüngster Zeit Th. M. Focke die Isothermenmethode auf eine grössere Anzahl Jenaer Schmelzungen angewandt, um ihre relative, und dann auf Grund einer ergänzenden Untersuchung auch ihre absolute Wärmeleitungsfähigkeit zu bestimmen¹). Es sind die 25 Gläser, die in der Winkelmannschen Reihe die folgenden Nummern tragen: 19 bis 33, 38, 86 bis 94.

Eine von Voigt vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des absoluten Wärmeleitungsvermögens, die O. Venske zu einigen vorläufigen Messungen benutzt hat <sup>2</sup>), diente Focke zur Ermittelung der absoluten Leitfähigkeit einer Spiegelglasplatte, die im folgenden mit der Marke o bezeichnet ist. Es ergab sich für sie:

$$K_0 = 0.00 2454 \,\mathrm{cm}^{-1} \,\mathrm{g} \,\mathrm{sec}^{-1}$$
.

Mit diesem Glase von relativ hohem Leitungsvermögen wurden alle 25 Glasarten der Reihe nach verbunden und die Kombinationen nach der Methode der Isothermen untersucht. Um eine Kontrolle zu haben, kombinierte Focke ausserdem jede der 25 Glasarten noch mit einer der übrigen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. und Chem. 67. 132. (1899.) Auszug aus einer Inaug.-Dissert. (Göttingen).

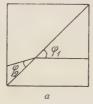
<sup>2)</sup> Göttinger Nachrichten 1891. 121.

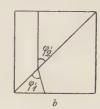
Sämtliche Doppelplatten waren quadratisch und 2 bis 4 Quadratcentimeter gross. Sie wurden auf dem Wasserbade erwärmt, mit einer sehr dünnen Schicht Schellack und darauf mit der geschmolzenen Mischung von Elaidinsäure und Wachs überzogen. Es gelang so, die Platten mit der Säuremischung besser zu benetzen. Sobald eine Platte überzogen war, wurde sie auf einer Metallunterlage schnell abgekühlt, damit sich beim Erstarren nur sehr kleine Krystalle bildeten. Die abgekühlte Platte wurde mit einer Seitenfläche gegen den Heizkörper, einen auf 60 bis 80° erwärmten Kupferklotz, gedrückt. Nachdem die eintretende Schmelzung sich etwa 4 mm weit fortgepflanzt hatte, wurde die Platte abgenommen und langsam gekühlt. Da sich hierbei aus dem geschmolzenen Teile des Ueberzuges grössere Krystalle ausscheiden, so hob sich die Schmelzgrenze scharf ab.

Zur Messung der beiden Winkel  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  (Fig. 24), unter denen die Isotherme die Diagonale des Quadrates traf, diente ein Nörrembergscher Polarisationsapparat, nachdem der Analysator durch ein kleines Fernrohr ersetzt war, dessen Fadenkreuz sich ziemlich genau in der Drehungsachse befand. Die Platte wurde auf den Tisch des Apparates gelegt und von unten mit Hülfe eines kleinen Spiegels beleuchtet. War die Wärme von dem besser leitenden Teile der Platte zu dem schlechter leitenden geflossen, so war die Winkelmessung sehr leicht, weil die Schmelzkurven fast geradlinig waren. Der mittlere Fehler einer solchen Beobachtung betrug ungefähr 10' und brachte in der Nähe von 45° einen Fehler von etwa 0,7 % in dem gefundenen Betrage der relativen Leitungsfähigkeit hervor. Bei der umgekehrten Anordnung krümmt sich die Isotherme, wie leicht ersichtlich ist, in der besser leitenden Hälfte der Platte, wodurch die Winkelmessung erschwert wird. Doch gelang es nach einiger Uebung, sie hier fast ebenso genau auszuführen, wie im ersten Falle.

Berechnung der Versuche. Die ersten Messungen wurden immer so gemacht, dass die Wärme von dem besser zum schlechter leiten-

den Glase floss. Versuche mit dieser Anordnung, die in Fig. 24 durch *a* angedeutet ist, sollen als solche erster Art bezeichnet werden. In einigen Doppelplatten waren die Unterschiede im Leitungsver-





Figur 24.

mögen aber so klein, dass man auch in umgekehrter Richtung erwärmen musste; diese Versuche, die als solche zweiter Art be-

zeichnet werden mögen, zeigen den in Fig. 24 b angedeuteten Verlauf.

Es stellte sich nun heraus, dass die nach den Gleichungen:

$$\frac{K_{1}}{tg\,\varphi_{1}} = \frac{K_{2}}{tg\,\varphi_{2}} \\
\frac{K_{1}}{tg\,\varphi'_{1}} = \frac{K_{2}}{tg\,\varphi'_{2}} \\$$
(1.)

berechneten 1) Versuche erster und zweiter Art Ergebnisse lieferten, die Unterschiede bis zu mehr als 10  $^{0}/_{0}$  aufwiesen. Dabei ging aus den Versuchen erster Art immer ein kleinerer Wert des Verhältnisses  $K_{1}:K_{2}$  hervor als aus denen zweiter Art.

Wenn ferner die aus drei Glasarten möglichen drei Doppelplatten durch Versuche derselben Art geprüft wurden, so zeigten die Ergebnisse im allgemeinen keine Uebereinstimmung: das aus  $K_1:K_2$  und  $K_2:K_3$  berechnete  $K_1:K_3$  war nicht gleich dem beobachteten  $K_1:K_3$ . Eine Ausnahme hiervon fand sich, abgesehen von den schon im vorhergehenden Artikel mitgeteilten Beobachtungen Voigts, nur noch bei den drei Gläsern: o, 33, 92. Durch Messungen erster Art ergab sich:

$$\frac{K_{33}}{K_0} = 0.701$$
;  $\frac{K_{92}}{K_0} = 1.103$ .

Daraus berechnet sich:

$$\frac{K_{33}}{K_{92}}$$
 = 0,635;

gefunden wurde durch Messung erster Art: 0,631.

Wie gering dagegen die Uebereinstimmung werden kann, zeigt das folgende Beispiel:

beobachtet: 
$$\frac{K_{21}}{K_0} = 0.802$$
  
,  $\frac{K_{91}}{K_0} = 0.903$   
berechnet:  $\frac{K_{21}}{K_{91}} = 0.888$   
beobachtet:  $\frac{K_{21}}{K_{91}} = 0.798$ .

Es wurde, um bessere Uebereinstimmung zu erzielen, die Natur der Verkittungsmasse, die Stärke des Ueberzuges, die Temperatur

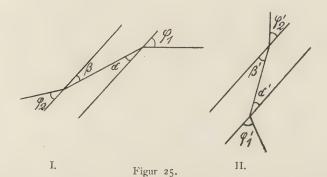
<sup>1)</sup> Vgl. Art. 94.

und die Dicke der Platten, endlich auch die Temperatur der umgebenden Luft variiert. Nachdem alle diese Bemühungen gescheitert waren, wurde die Berechnung der Versuche abgeändert.

Man kann versuchen, sich von den beobachteten Differenzen in folgender Weise Rechenschaft zu geben.

Bezeichnet man das Leitungsvermögen der diagonalen Verkittungsschicht 1) zwischen den beiden Plattenhälften mit K, so ist ohne Zweifel K kleiner als  $K_1$  und  $K_2$ . Denkt man sich diese Schicht stark vergrössert, so werden die Isothermen der ersten und zweiten Art etwa in der Weise verlaufen, wie es durch Fig. 24 I. und II. angedeutet ist. Dabei ist im ersten Falle:

$$\frac{tg\,\varphi_1}{K_1} = \frac{tg\,a}{K}$$
$$\frac{tg\,\varphi_2}{K_2} = \frac{tg\,\beta}{K}.$$



Das in die Schicht fallende Stück der Isotherme kann nun nicht geradlinig sein, sondern muss sich nach unten krümmen, wodurch:

$$\alpha < \beta$$

wird. Es ist demnach auch:

$$\frac{tg\,\varphi_1}{K_1} < \frac{tg\,\varphi_2}{K_2} \quad . \quad . \quad (2.)$$

Daraus folgt:

$$\frac{K_1}{K_2} > \frac{tg\,\varphi_1}{tg\,\varphi_2}.$$

<sup>1)</sup> Focke verweist auf "die Luftbläschen, die immer und besonders in der Nähe der Oberfläche in der Kittmasse vorhanden waren". l. c. 151.

Hovestadt, Jenaer Glas.

Im zweiten Falle wird:

$$\frac{tg \, \varphi'_1}{K_1} = \frac{tg \, \alpha'}{K}$$

$$\frac{tg \, \varphi'_2}{K_2} = \frac{tg \, \beta'}{K},$$

und da sich jetzt das in der Zwischenschicht liegende Isothermenstück nach links krümmt, so ist:

 $\alpha' > \beta'$ 

also:

$$\frac{tg\,\varphi_1'}{K_1} > \frac{tg\,\varphi_2'}{K_2} \quad . \quad . \quad (3.)$$

und:

$$\frac{K_1}{K_2} < \frac{tg \, \varphi'_1}{tg \, \varphi'_2}.$$

Eine Messung an der Doppelplatte aus den beiden Gläsern o und 23 ergab z. B. folgende Winkel:

$$\varphi_0 = 47^0 \text{ } 4' \qquad \qquad \varphi_{23} = 44^0 \text{ } 43' 
\varphi'_0 = 47^0 \text{ } 17' \qquad \qquad \varphi'_{23} = 39^0 \text{ } 20'$$

Daraus geht hervor:

$$1,085 < \frac{K_0}{K_{23}} < 1,322.$$

Setzt man nun:

$$\frac{tg\,\varphi_1}{K_1} = \frac{tg\,\varphi_2}{K_2} - \varepsilon$$

$$\frac{tg\,\varphi'_1}{K_1} = \frac{tg\,\varphi'_2}{K_2} + \varepsilon',$$

so sind nach den Gleichungen (2.) und (3.) die Grössen  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon'$  positiv. Indem Focke für diese beiden Grössen rechnerische Ausdrücke herleitet<sup>1</sup>), sucht er wahrscheinlich zu machen, dass  $\varepsilon = \varepsilon'$  sei, wenigstens unter den von ihm eingehaltenen Bedingungen. Wenn das zutrifft, so liesse sich der durch die Zwischenschicht hervorgerufene Fehler durch Addition der beiden letzten Gleichungen vollständig eliminieren. Wie dem auch sei, jedenfalls gelangt er zu besseren Ergebnissen, indem er seine Beobachtungen nach der Gleichung:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{tg \varphi_1 + tg \varphi'_1}{tg \varphi_2 + tg \varphi'_2} \quad . \quad . \quad (4.)$$

berechnet.

Aus der Annahme einer sprungweisen Temperaturänderung beim Durchgange durch die Diagonalfläche.

Die Versuchsergebnisse sind in der hier folgenden Tabelle zusammengestellt. Die erste Spalte giebt die Paare von Glasarten an, aus denen die Doppelplatten zusammengesetzt waren. In der zweiten Spalte stehen unter der Ueberschrift: "beobachtet" die Mittelwerte aus den nach der Gleichung (4.) berechneten Messungen der relativen Leitungsfähigkeit. Durchweg bilden je drei Paare von der Form:  $m \cdot 0$ ,  $n \cdot 0$ ,  $m \cdot n$  eine Gruppe, an der die drei Messungen:  $K_m/K_0$ ,  $K_n/K_0$ ,  $K_m/K_n$  vorgenommen sind. Das Verhältnis der beiden ersten und die dritte zeigen hier gute Uebereinstimmung. Um diese drei Messungen zu kombinieren, hat Focke sie als gleich zuverlässig betrachtet und den Fehler gleichmässig unter sie verteilt. Auf diese Weise findet er die in der dritten Spalte unter der Ueberschrift: "berechnet" stehenden

1							
Platte	beob.	berechn.	K. 103	Platte	beob.	berechn.	$K \cdot 10^3$
23 · 0	0,831	0,832	2,041	94 · 0	1,015	1,017	2,495
25 . 0	1,001	1,000	2,458	24 · 94	818,0	0,819	
23 · 25	0,831	0,832	_	26.0	0,816	0,816	2,003
31.0	0,737	0,741	1,819	29 · 0	0,982	0,981	2,407
87 . 0	1,062	1,056	2,591	26 · 29	0,833	0,832	
31 . 87	0,846	0,837		30 · 0	0,860	0,867	2,128
21 . 0	0,850	0,857	2,103	88 - 0	1,027	1,019	2,499
91.0	0,986	0,978	2,399	30 - 88	0,859	0,852	
21 . 91	0,884	0,877		32.0	0,811	0,822	2,016
27 . 0	0,807	0,805	1,974	38 - 0	1,008	0,995	2,442
89.0	0,971	0,973	2,387	32 · 38	0,836	0,826	
27 . 89	0,825	0,827		33 · 0	0,698	0,699	1,715
20 . 0	0,649	0,650	1,595	92 · 0	1,005	1,002	2,462
90.0	0,968	0,967	2,372	33 · 92	0,698	0,697	/ I
20 . 90	0,673	0,672		19.0	1,111	1,105	2,712
22 . 0	0,780	0,785	1,927	28 . 0	0,915	0,925	2,269
93 . 0	0,898	0,904	2,222	28 - 19	0,846	0,837	_
22 . 93	0,886	0,880		86.0	0,896	0,892	2,189
24 . 0	0,835	0,833	2,044	86 · 19	0,804	0,807	_

Werte. Nur die fünf letzten Beobachtungen wurden mit kleinsten Quadraten kombiniert, da hier fünf Gleichungen zwischen drei Unbekannten vorlagen. In den ersten zwei Gruppen sind die Angaben wohl zum Teil durch Druckfehler entstellt.

Das absolute Leitungsvermögen K in der letzten Spalte bezieht sich auf das jedesmal zuerst genannte Glas und ist in Centimeter-Gramm-Sekunde-Einheiten verstanden. Es ist durch Multiplikation des daneben unter berechnet stehenden relativen Leitungsvermögens mit dem oben angegebenen absoluten Werte von  $K_0$  erhalten.

Einfluss der chemischen Zusammensetzung. Um den Zusammenhang zwischen Wärmeleitungsvermögen und chemischer Zusammensetzung bei den von ihm untersuchten Glasarten darzustellen, hat Focke wieder die einfache lineare Funktion der Prozentsätze benutzt,

mit denen die verschiedenen Oxyde in den einzelnen Schmelzungen vertreten sind. Er gelangt dabei zu Koefficienten, die hier mit den früher von Paalhorn und Winkelmann benutzten¹) zusammengestellt sind. Vorausgeschickt ist die prozentische Zusammensetzung der drei Gläser: 92, 93, 94, die als Fortsetzung der Winkelmannschen Reihe behandelt sind; bei 94 ist ein Gehalt von 0,03  $^{0}/_{0}$  an  $\mathrm{Mn_{2}O_{3}}$  zu ergänzen.

	$\mathrm{SiO}_2$	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	$Al_2O_3$	$As_2O_5$	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	$\mathrm{Sb_2O_3}$
92 93 94	65,9 53,5 63,37	23,5 20,0 11,0	 		0,8	6,3 — 9,0	6,5	3,5

Oxyd	Paalhorn	Winkelmann	Focke
SiO <sub>2</sub>	22 · 10 -6	22 · 10 -6	31,56 · 10-6
$B_{\mathfrak{g}}O_{\mathfrak{g}}$	16	15	20,02
ZnO	II	10	12,05
PbO	8	8	12,40
MgO	8,2	8,4	37,13
$Al_{2}()_{9}$	20	20	25,89
$As_{9}O_{5}$	2	2	131,7
BaO	II	10	12,59
Na <sub>o</sub> O	16	16	7,03
K,O	I	I	5,98
CaO	32	32	9,46
$P_2O_5$	16	16	
$Sb_2O_3$			2,82

Mit den angegebenen Koefficienten erzielt Focke eine gute Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung, wie die folgende Uebersicht zeigt.

				_				
Nr.	Y. 103	ber.	Diff.		Nr.	K · 103	ber.	Diff.
19 20 21 22 23 24 25	2,71 1,60 2,10 1,93 2,04 2,04 2,46	2,72 1,62 2,13 1,94 1,98 2,00 2,44	0 0 / 0 I I I I I I I		32 33 38 86 87 88 89	2,02 1,72 2,44 2,19 2,59 2,50 2,39	2,08 1,75 2,48 2,19 2,48 2,49 2,36	- 3 °/ <sub>0</sub> - 2 - 2 0 + 4 + 0 + 1
26	2,00	1,95	+ 3		.90	2,37	2,42	2
27	1,97	1,97	0		91	2,40	2,49	— 4 — 2
28 29	2,27 2,4 I	2,32 2,42	— 2 — 0		9 <b>2</b> 93	2,46 2,22	2,50 2,18	+ 2
30	2,13 1,82	2,09 1,82	+ 2		94	2,50	2,45	+ 2

<sup>1)</sup> Vgl. Art. 93.

Vergleich mit den Beobachtungen von Paalhorn. Für die drei Gläser: 19, 23, 27 hat auch Paalhorn das Wärmeleitungsvermögen bestimmt<sup>1</sup>). Die Uebereinstimmung der von den beiden Beobachtern ausgeführten Messungen ist nicht befriedigend, wie die folgende Gegenüberstellung lehrt:

Glas	Paalhorn	Focke	Differenz
19	0,00 2267	0,00 27 1 2	$20^{0}/_{0}$
23	1610	2041	27
27	1409	1974	40

Die Messungen von Paalhorn müssen hiernach beträchtlich, bis zu 40 Prozent ihres Betrages, erhöht werden, wenn man zu denen von Focke gelangen will. Wenn nun auch anzunehmen ist, dass die Beobachtungen an Gläsern gemacht sind, die nicht derselben Schmelzung entstammten, so lassen sich die grossen Differenzen doch daraus allein nicht erklären. Wie Focke bereits hervorgehoben hat, treten die Unterschiede zwischen seinen und Paalhorns Messungen nicht bloss in den absoluten Leitungsfähigkeiten auf; es ist z. B.

$$\frac{K_{19}}{K_{27}} = \begin{array}{c} \text{Paalhorn} & \text{Focke} \\ \text{I,6I} & \text{I,37} \end{array}$$

Focke vermutet, dass die von Paalhorn angewandte Methode zu kleine Resultate ergebe; doch hat Winkelmann<sup>2</sup>) gezeigt, dass nicht entschieden sei, wessen absolute Messungen der Wahrheit am nächsten kommen, und dass die Differenzen in den relativen Werten wohl zum Teil auf ungleiche Beobachtungstemperaturen zurückzuführen seien.

Wärmeleitungs- und Lichtbrechungsvermögen. Schliesslich hat Focke auch noch die Brechungsindices von 22 der Glasarten für Natriumlicht bestimmt und mit den Werten der thermischen Leitungsfähigkeit zusammengestellt, um die Frage nach einem etwaigen näheren Zusammenhange der beiden Zahlenreihen zu entscheiden. Das Ergebnis war negativ. Zwar weisen im allgemeinen die schlechtesten Wärmeleiter die grössten Brechungsindices auf, doch zeigte sich, dass in der nach abnehmender Leitungsfähigkeit geordneten Reihe der Gläser der Brechungsindex nicht ohne Unterbrechungen zunimmt.

96. Neue Art, das Wärmeleitungsvermögen der Gläser aus ihrer chemischen Zusammensetzung zu berechnen. Die im Art. 93

<sup>1)</sup> Vgl. Art. 93. Es ist zu beachten, dass in der Winkelmannschen Reihe 5=19=80 ist (Art. 67).
2) Ann. d. Phys. u. Chem. 67. 794. (1899.)

angegebene Methode zur Berechnung des absoluten Wärmeleitungsvermögens verschieden zusammengesetzter Glasarten aus den Gewichtsprozenten der in ihnen enthaltenen Oxyde hat Winkelmann nachträglich mit günstigem Erfolge durch eine andere ersetzt, bei der, anstatt der Gewichtsprozente, die Volumprozente benutzt werden 1). Es seien  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ , . . . diese Volumprozente in einer beliebigen Glasart; bildet man dann den Ausdruck:

$$\frac{1}{K} = b_1 x_1 + b_2 x_2 + \cdots$$
 (1.)

für den reciproken Wert des Wärmeleitungsvermögens, so lassen sich die den Oxyden eigentümlichen Grössen x aus den Beobachtungen für K berechnen, falls die Werte der b gegeben sind. Nun ist aber:

$$b_i = 100 \frac{a_i}{z_i} \cdot \frac{1}{\frac{a_1}{z_1} + \frac{a_2}{z_2} + \frac{a_3}{z_3} + \cdots}, \dots (2.)$$

wenn man mit  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ , ... die Gewichtsprozente der glasbildenden Oxyde bezeichnet und unter  $z_1$ ,  $z_2$ ,  $z_3$ , ... die specifischen Gewichte versteht, mit denen die Oxyde in den Glasflüssen erscheinen. Die Werte der z können aus dem Art. 68, wo sie in demselben Sinne verstanden sind, entnommen werden.

Auf dem angegebenen Wege hat Winkelmann die folgenden Beträge für die Grössen x aus den Beobachtungen von Paalhorn (Art. 93) errechnet:

$$SiO_2 = 3,4$$
  $MgO = 5,0$   $Na_2O = 10,5$   $B_2O_3 = 6,6$   $Al_2O_3 = 2,5$   $K_2O = 13,3$   $ZnO = 15,0$   $As_2O_5 = 3,0$   $CaO = 6,0$   $PbO = 16,0$   $BaO = 13,0$   $P_2O_5 = 6,7$ 

Damit erhält man dann die in der folgenden Tabelle unter "berechnet" angegebenen Werte von K.

Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist hier wesentlich besser als bei der früher angewandten Berechnungsweise, die von der Voraussetzung ausging, dass sich das absolute Wärmeleitungsvermögen als lineare Funktion der Gewichtsprozente darstellen lasse, mit denen die Oxyde in den verschiedenen Glasarten vertreten sind.

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 67. 160. (1899.)

W.	K in cm	1 g sec-1	Differenz
	beobachtet	berechnet	beobberechn.
69	0,00 1083	0,00 1067	+ 1 0/0
70	1304	1361	<del>- 4</del>
71 = 27	1409	1408	+0
72	1433	1495	<del>-</del> 4
73	1445	1524	<b>—</b> 5
74	1470	1416	+ 4
75 == 23	1610	1637	— 2
76	1650	1582	+4
77	1832	1764	+4
78	1861	1919	<del>- 3</del>
79	1932	1934	— o
80 = 5	2267	2198	+3
81	1940	1930	+ 1
82	1972	2037	- 3
83	1952	1946	+0

Winkelmann wendet dieselbe Berechnung auch noch auf die im Art. 94 behandelten drei Glasarten an, deren relative Leitungsfähigkeit Voigt bestimmt hat. Es sind die in der Winkelmannschen Zählung mit 19, 20, 21 bezeichneten Gläser; für das erste hatte auch Paalhorn die Leitungsfähigkeit ermittelt. Die Rechnung ergiebt:

W.	K
19	$0.002198  \mathrm{cm}^{-1}  \mathrm{g}  \mathrm{sec}^{-1}$
20	1046
2 I	1643

Bildet man mit diesen Zahlen die relativen Leitungsfähigkeiten und vergleicht sie mit den von Voigt beobachteten, so erhält man:

$K_1:K_2$	beobachtet	berechnet	beobberechn
19:20	1,956	2,101	— 7 º/o
19:21	1,349	1,338	<u> </u>
21:20	1,443	1,571	<del></del> 9

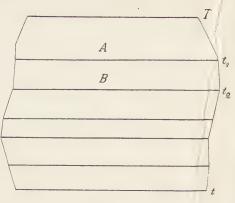
Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung ist befriedigend, wenn man den schon im Art. 94 hervorgehobenen Umstand berücksichtigt, dass die drei von Voigt untersuchten Gläser mit den Gläsern 19, 20, 21 der Winkelmannschen Reihe in der Zusammensetzung nicht ganz übereinstimmen.

Herleitung der Gleichung (1). Die in der vorstehenden Berechnung angewandte Gleichung (1.) hat Winkelmann nicht als bloss empirische Darstellung für das Wärmeleitungsvermögen eingeführt,

sondern durch eine Ueberlegung gewonnen, die hier, mit einer geringen Abänderung in der Form, wiedergegeben werden soll.

Es sei aus einer Reihe homogener Schichten:  $A, B, \ldots$  von der Dicke  $d_1, d_2, \ldots$  und

dem Leitungsvermögen  $K_1, K_2, \ldots$  eine Wärmeleitungssäule (Fig. 26) hergestellt. Die gesamte Höhe der Säule sei  $d_1 + d_2 + \ldots = D$  und ihre mittlere Leitfähigkeit er



Figur 26.

ihre mittlere Leitfähigkeit sei K. Dann besteht zwischen den genannten Grössen die Beziehung:

$$\frac{D}{K} = \frac{d_1}{K_1} + \frac{d_2}{K_2} + \dots \tag{3.}$$

Es seien nämlich T und t die konstanten Temperaturen der beiden Endflächen der Leitungssäule und, nach Eintritt des stationären Zustandes,  $t_1, t_2, \ldots$  die Temperaturen der Grenzflächen zwischen  $A, B, \ldots$  Bleibt dann eine seitliche Bewegung der Wärme ausser Betracht, so ist:

$$\frac{(T-t_1)K_1}{d_1} = \frac{(t_1-t_2)K_2}{d_2} = \ldots = \frac{(T-t)K}{D},$$

woraus sich die Gleichung (3.) leicht ergiebt.

Bezeichnet man nun mit  $b_1$ ,  $b_2$ , . . . die Volumprozente, nach denen die ganze Leitungssäule aus Stoffen von verschiedenem Wärmeleitungsvermögen zusammengesetzt ist, so wird:

$$\frac{d_1}{D} \cdot 100 = b_1, \quad \frac{d_2}{D} \cdot 100 = b_2, \dots$$

Führt man diese Volumprozente in die Gleichung (3.) ein, so erhält man endlich:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{100} \left( \frac{b_1}{K_1} + \frac{b_2}{K_2} + \dots \right) \quad . \quad . \quad (4.)$$

Diese Gleichung bleibt, wie aus (3.) unmittelbar hervorgeht, auch dann noch gültig, wenn  $A, B, \ldots$  je für sich in beliebig dünne Schichten

zerschnitten und dann alle Schichten in beliebiger Reihenfolge auf einander gelegt werden.

Wie man sieht, ist die Gleichung (1.) nichts anderes als die Anwendung von (4.) auf die aus ungleich leitenden Oxyden zusammengesetzten Gläser. Der durch diese Anwendung erzielte Erfolg giebt ein gewisses Recht, den Grössen x die physikalische Bedeutung beizulegen, dass:

$$\frac{1}{100 x_1}, \frac{1}{100 x_2}, \dots$$

die Leitfähigkeiten sind, mit denen die Oxyde in Glasflüssen auftreten.

97. Der kubische Ausdehnungskoefficient des Glases und seine Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung. Für die in der Winkelmannschen Zählung (Art. 67) mit den Nummern 39—68 bezeichneten Jenaer Glasarten sind die kubischen Ausdehnungskoefficienten durch Winkelmann, Straubel, Pulfrich und Weidmann bestimmt worden. Die Ergebnisse dieser Beobachtungen hat Schott, zugleich mit der chemischen Zusammensetzung der Gläser, veröffentlicht<sup>1</sup>); sie sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

In der mit B. überschriebenen Spalte sind die Namen der Beobachter durch ihre Anfangsbuchstaben angedeutet.

In der nächstfolgenden Spalte ist unter M. die angewandte Methode verzeichnet. Der Buchstabe D. bezieht sich auf die von Dulong und Petit eingeführte Art, den Ausdehnungskoefficienten des Glases an Gefässen durch Füllung mit Quecksilber zu bestimmen <sup>2</sup>). Die benutzten Gefässe hatten 20 bis 40 ccm Inhalt. Der Buchstabe A. deutet an, dass der Ausdehnungskoefficient nach der Abbe-Fizeauschen Methode <sup>3</sup>) bestimmt wurde.

Unter K. ist die Art der Kühlung angegeben, der die verschiedenen Gläser vorher unterworfen waren, und zwar bedeutet O. die gewöhnliche Kühlung im Kühlofen, L. die Kühlung in freier Luft, R. die Feinkühlung im Thermoregulator.

Die demnächst aufgeführten Temperaturintervalle lassen erkennen, dass die gefundenen Ausdehnungskoefficienten für Mitteltemperaturen gültig sind, die sich nicht erheblich von 50° entfernen.

I) Ueber die Ausdehnung von Gläsern und über Verbundglas; Vortrag im Verein zur Beförd. d. Gewerbfleisses, Berlin 1892.

<sup>2)</sup> Vgl. Winkelmanns Handb. d. Phys. II. 2. 48; auch Kohlrausch, Prakt. Phys. 26. II.

<sup>3)</sup> Winkelmanns Handb. d. Phys. II. 2. 54.

	-				2	707	
w.	В.	M.	к.	Intervall	3α.		Diff.
***	D.	1.1.	11.	221002 1012	beob.	berechn.	
20 77	Р.	Α.	R.	10,35 ° — 92,88 °	110	110	+ 00,0
39 = 11			L.	12,67 — 89,78	137	149	- 9
40 = 12 $41 = 21$	"	"	O.	7,16 - 91,8	157	175	- 11
41 == 21	Wd.	> 2	?	0 100	161	162	I
		7.7	R.		168	168	+ 0
43 $44 = 36$	w.	".	L.	33	177	194	_ 10
45 == 2	P.	A.	R.	14,4 — 94,4	202	191	+ 5
46			0.	15,7 — 92,2	236	244	- 3
47	",	2.7	"	12,9 - 97,6	238	241	— I
48	,,	71	Ř.	18,9 — 93,1	238	220	+ 8
49	,,	17	"	17,5 — 94,9	239	240	_ 0
50	,,	"	ő.	19,8 - 94,5	241	251	- 4
51 = 6	,,	"	,,	14,6 - 92,2	241	254	5
52	,,	,,,	,,	18,7 — 90,5	265	272	<b>—</b> 3
53 = 13	,,,	. ,,	R.	20,3 92,2	261	246	+ 6
54	,,	"	Ο.	9,95 — 93,3	270	240	+ 11
55	,,	,,	22	15,65 — 94,2	271	263	+ 3
56	,,	,,	R.	17.9 - 97.2	275	254	+ 8
57	,,	,,,	2.2	17,7 92,7	279	295	_ 6
58 = 20	,,	,,	Ο.	24.5 — 84,0	280	256	+ 9
59	W.	D.	L.	0 — 100	290	284	+ 2
60	P.	A.	Ο.	17,0 — 95,5	289	263	+ 9
61	S.	D.	L.	0 — 100	292	314	8
62	,,	**	,,	,,	300	294	+ 2
63	,,	,,	"	,,	305	289	+ 5
64	,,	,,	"	",	305	294	+ 4
65	"	22	,,	,,,	314	327	- 4
66	12	,,	"	"	324	319	+ 2
67	P.	,,,	,,	,,	328	330	— ī
68	٠,	Α.	Ο.	17,8 — 96,5	337	355	<b>—</b> 5
	1				1		1

Der lineare Ausdehnungskoefficient ist mit  $\alpha$ , der kubische also mit  $3\alpha$  bezeichnet, und die Beobachtungswerte sind nach steigender Grösse geordnet. Bei der Besprechung dieser Zahlen hebt Schott hervor, dass die Ausdehnung der Gläser weit grössere Unterschiede zeige, als nach den bis dahin untersuchten gewöhnlichen Gebrauchsgläsern zu vermuten war.

Es giebt nicht viele Körper, deren thermische Ausdehnung so gering ist, wie die des Zinkborates 39; das Thonerdeglas 68 dagegen erreicht beinahe die Ausdehnung von Eisen und Nickel.

Auch den Zusammenhang des Ausdehnungskoefficienten mit der chemischen Zusammensetzung der Gläser hat Schott erörtert, und namentlich auf den sichtlich günstigen Einfluss der Alkalien hingewiesen. Er erinnert dabei an die Thatsache, dass sich Natrium und Kalium unter den Metallen durch ihre grosse thermische Ausdehnung auszeichnen.

Später haben Winkelmann und Schott, um eine genauere Einsicht in den Einfluss der verschiedenen Bestandteile zu erhalten, versucht, den kubischen Ausdehnungskoefficienten 3a als lineare Funktion der Prozentsätze darzustellen, mit denen die einzelnen glasbildenden Oxyde in den 30 verschiedenen Glasarten vertreten sind  $^{\iota}$ ). Sie gelangten dabei zu folgenden Koefficienten für diese Funktion:

$SiO_2 = 0.8$	BaO = 3,0
$B_2O_3 = 0,1$	$Na_{2}O = 10,0$
ZnO = 1,8	$K_2O = 8,5$
PbO = 3,0	CaO = 5,0
MgO = 0,1	$P_2O_5 = 2,0$
$Al_2O_3=5,0$	$Li_2O = 2,0$
$As_2O_5 = 2,0$	

Durch Multiplikation dieser Zahlen mit den Prozentsätzen der vorkommenden Oxyde werden die Beträge von  $3a \cdot 10^7$  berechnet.

Ordnet man die Oxyde nach der Grösse der ihnen beigelegten Koefficienten, so erhält man die Reihe: Na $_2$ O, K $_2$ O, CaO, Al $_2$ O $_3$  BaO, PbO, As $_2$ O $_5$ , Li $_2$ O, P $_2$ O $_5$ , ZnO, SiO $_2$ , MgO, B $_2$ O $_3$ . Die Oxyde des Natriums und des Kaliums stehen also, in Uebereinstimmung mit der von Schott gemachten Bemerkung, an der Spitze.

Die im Art. 67 angegebene chemische Zusammenzetzung der Gläser 39-68 ist die von Winkelmann und Schott mitgeteilte. In der früher von Schott aufgestellten Uebersicht²) kommen einige kleine Abweichungen vor, indem für eine Anzahl von Gläsern ein  $0.2~^0/_0$  nicht übersteigender Gehalt an  $\mathrm{Mn_2O_3}$  angegeben ist. Dem Glase 61 ist in der Tabelle des Art. 67 ein Gehalt von  $1.5~^0/_0~\mathrm{Al_2O_3}$  zugeschrieben, in Uebereinstimmung mit der Angabe von Schott, während Winkelmann und Schott dafür  $1.5~^0/_0~\mathrm{B_2O_3}$  angeben.

Die vorletzte Spalte der oben aufgestellten Tabelle giebt die in der angegebenen Weise berechneten Werte von  $3\alpha \cdot 10^7$  wieder. Hier ist für das Glas 61 die Zahl 314 eingesetzt, zu der man mit 1,5 % Al $_2$ O $_3$  gelangt; Winkelmann und Schott finden mit 1,5 % B $_2$ O $_3$  den Wert 307.

Die letzte Spalte der Tabelle giebt die Zahlen an, die man erhält, wenn man die berechneten Werte von den beobachteten abzieht und die Differenzen in Prozenten der beobachteten ausdrückt.

**98.** Einfluss der Spannung auf den Ausdehnungskoefficienten des Glases. Die im vorhergehenden Artikel vorkommenden drei Gläser: 44, 51, 56 sind auch in verschiedenem Spannungszustande

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 51. 735. (1894.)

<sup>2)</sup> In dem oben bezeichneten Vortrage S. 5.

auf ihre thermische Ausdehnung geprüft. Die Spannung eines Glaskörpers ist um so grösser, je rascher seine Abkühlung erfolgte. Schott hat als wahrscheinliches Gesetz ausgesprochen¹), dass mit zunehmender Spannung auch der thermische Ausdehnungskoefficient wachse. Er führt den Beweis an den genannten drei Glasarten; die in Betracht kommenden Angaben sind, um die Uebersicht zu erleichtern, hier für sich zusammengestellt.

w.	Beobachter	Methode	Kühlung	3 α · 10 <sup>7</sup>
44 ,,, 51 ,, 56	Winkelmann Pulfrich Winkelmann Pulfrich "	Dulong-Petit  Abbe-Fizeau  Dulong-Petit  Abbe-Fizeau  "	Thermoregulator Freie Luft Kühlofen Freie Luft Thermoregulator Stark gespannt	171 177 241 244 275 289

Den beträchtlichen Unterschied beim Glase 56 führt Schott auf den Umstand zurück, dass bei der Abbe-Fizeauschen Methode massive Glascylinder angewandt werden, in denen grössere Spannungen auftreten als in dünnwandigen Glasgefässen. Der "stark gespannte" Cylinder aus dem Glase 56 war aus einem 20 mm dicken Glasstabe geschnitten, der an der Glasmacherpfeife in erweichtem Zustande ausgezogen und dann an der Luft abgekühlt worden war. An diesem Cylinder machte Pulfrich die folgenden von Schott mitgeteilten Beobachtungen.

Die ursprünglich vollkommen eben geschliffenen Endflächen dieses Cylinders wurden bei längerem Erwärmen auf 96° deutlich konkav; die thermische Ausdehnung parallel der Achse war also in der Achse selbst am kleinsten und nahm von da nach dem Rande hin stetig zu. Es liess sich demnach jeder Zone von bestimmtem Durchmesser ein dieser Längenzunahme entsprechender Ausdehnungskoefficient zuordnen; so ergaben sich z. B. die folgenden drei Werte:

Durchmesser	3 α · 10 <sup>7</sup>
o mm	277
15	302
20	327

Auch nach dem Abkühlen behielten die Endflächen noch eine Krümmung bei. Sie wurden daher von neuem eben geschliffen und zeigten nun auch keine erneute Krümmung, nachdem der Cylinder drei Stunden lang in Wasser gekocht war. Jetzt verlief die Bestim-

<sup>1)</sup> Vgl. den erwähnten Vortrag S. 11.

mung des Ausdehnungskoefficienten in normaler Weise und ergab den Wert  $3a \cdot 10^7 = 289$ .

Als dagegen derselbe Cylinder mit ebenen Endflächen in Oel auf 2000 erhitzt wurde, trat von neuem eine Höhlung ein, die schon nach fünf Minuten bemerkbar war und nach einer Stunde konstant wurde. Auch an anderen gespannten Glascylindern konnten die Versuche mit gleichem Erfolge ausgeführt werden.

Aus den geschilderten Erscheinungen muss, wie Schott hervorhebt, geschlossen werden, dass eine dauernde Verschiebung der kleinsten Teilchen des Glases in beschränktem Masse auch bei einer Temperatur möglich ist, die weit unter dem Erweichungspunkte liegt. Uebrigens sind diese Aenderungen des Gleichgewichtszustandes abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Glases. Ein Cylinder aus dem Glasse 12 = 40 (121 III), einem alkalifreien Baryt-Borosilikat, zeigte seine ebenen Endflächen nach der Erwärmung vollständig erhalten, obschon er sich in sehr stark gespanntem Zustande befand.

Schott spricht die Vermutung aus, dass Erscheinungen dieser Art bei den Nullpunktsänderungen von Quecksilberthermometern eine Rolle spielen und auch die Erklärung dafür abgeben können, warum es vielfach nicht gelingt, bei gespannten Gläsern genau sphärische Flächen herzustellen.

In älteren Arbeiten über die thermische Ausdehnung des Glases sind in der Regel keine genaueren Angaben über seine chemische Zusammensetzung mitgeteilt. Eine Ausnahme macht Regnault in seiner Untersuchung über das Quecksilberthermometer 1), indem er von 11 Glasarten, deren Ausdehnungskoefficient ermittelt ist, zugleich die prozentische Zusammensetzung angiebt 2). Unter den 11 Gläsern sind 4 dadurch bemerkenswert, dass sie erhebliche Unterschiede in der Ausdehnung zeigen, obschon sie von gleicher Herkunft sind und in der chemischen Zusammensetzung sich nur sehr wenig von einander unterschieden. Das wird, wie Schott bemerkt, erklärbar, wenn man annimmt, dass die fraglichen Gläser ungleich gekühlt waren.

**99.** Aenderung des thermischen Ausdehnungskoefficienten mit der Temperatur. Für eines der Gläser 39—68, die im Art. 97 behandelt sind, konnte Schott bereits die Zunahme des kubischen

<sup>1)</sup> Mémoires de l'Académie 21. 205.

<sup>2)</sup> Die Angaben sind bei Schott (l. c. 1) und in Winkelmanns Handb. d. Phys. II. 2. 62, ausführlich wiedergegeben.

Ausdehnungskoefficienten bei steigender Temperatur mitteilen. Bei dem Glase 52 nämlich hatten die Beobachtungen von Pulfrich folgende Werte ergeben:

Temperaturintervall	٠	3 a · 107
4,85° — 18,7°		258
18,7 — 90.5		265

Eingehendere Beobachtungen über den Gang der thermischen Ausdehnung von Gläsern in dem Intervall von 0°-100° haben M. Thiesen und K. Scheel ausgeführt; Messungen bei höheren Temperaturen verdankt man E. Reimerdes.

Gang der thermischen Ausdehnung von o<sup>0</sup> bis 100<sup>0</sup>. Die Beobachtungen von Thiesen und Scheel<sup>1</sup>) wurden in der physikalisch-technischen Reichsanstalt vorgenommen und beziehen sich auf die beiden Jenaer Thermometergläser, die in der Reihe 39—68 des Art. 67 die Nummern 44 und 51 tragen, sowie auf ein französisches Hartglas (*Verre dur*). Das von Tonnelot zur Anfertigung von Thermometern benutzte Glas, um das es sich hier handelt, hat folgende prozentische Zusammensetzung<sup>2</sup>):

$SiO_2$	MgO	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$ .	$Na_2O$	$K_2O$	CaO
70,96	0,40	1,44	12,02	0,56	14,40

Unter  $Al_2,O_3$  ist die Summe von Thonerde und Eisenoxyd zu verstehen. Die Zusammensetzung ist von der des gewöhnlichen Fensterglases nicht wesentlich verschieden.

Die drei Gläser wurden in Form von Kapillarröhren von etwas über 1 m Länge und etwa 5 mm äusserem Durchmesser verwendet; Röhren dieser Art dienen zur Anfertigung von Stabthermometern. An den beiden Enden war jede Röhre bis nahe an die durch die Kapillare gekennzeichnete Achse abgeschliffen, so dass sie in zwei Halbcylinder von etwa 1 cm Länge auslief. Die einander parallelen Schliffebenen trugen je 5 Aetzstriche von 0,5 mm Abstand. Die Mittelstriche an beiden Enden waren um nahe 1 m von einander entfernt. Im ganzen wurden nun drei Beobachtungsreihen durchgeführt, wobei jedesmal zwei von den drei Röhren benutzt werden mussten.

Die Untersuchungsmethode bestand nämlich darin, dass eine Röhre auf einer nahezu konstanten Temperatur von etwa 25° gehalten, und eine andere bei 5 verschiedenen Temperaturen von etwa

<sup>1)</sup> Ueber die Ausdehnungskoefficienten einiger Glassorten. Zeitschr. f. Instrumenten kunde 1892. 293.

<sup>2)</sup> Ber, d. Berliner Akad. vom 12. Novemb, 1885. Vgl. Art. 111.

0°, 25°, 50°, 75°, 100° mit ihr verglichen wurde. Die Röhren schwammen dabei, an zwei Stellen durch Korke niedergedrückt, auf Quecksilber, unmittelbar neben den Thermometern.

Thiesen und Scheel teilen die unmittelbaren Ergebnisse der drei Messungsreihen vollständig mit. Bei der ersten und zweiten wurden die beiden Jenaer Gläser mit dem französischen Hartglase verglichen, bei der letzten das Hartglas mit dem Glase 51.

Für die Wiedergabe der Schlussergebnisse wird die Länge *l* eines Glasstabes bei der Temperatur *t* durch die Formel dargestellt:

$$l = l_0 (\mathbf{1} + at + bt^2)$$
,

wonach also der mittlere Ausdehnungskoefficient im Intervall von o<sup>0</sup> bis  $t^0$  gleich a+bt und der wahre Ausdehnungskoefficient bei  $t^0$  gleich a+bt ist.

Die Genauigkeit der zuerst berechneten Werte von a und b war durch den Umstand beeinträchtigt, dass die periodischen Fehler der Mikrometerschrauben bis dahin nicht ermittelt waren. Eine spätere Neuberechnung, bei der dieser Mangel beseitigt war, lieferte die hier folgenden Werte, die einer Mitteilung von M. Thiesen, K. Scheel und L. Sell entnommen sind  $^1$ ). Die Zahlen der ersten Tabelle gelten, wenn die Temperatur t in Graden des Quecksilberthermometers aus dem Jenaer Normalglase  $16^{\rm HI}$ , die der zweiten, wenn die Temperatur in Graden des Wasserstoffthermometers ausgedrückt ist.

In der Skala des Quecksilberthermometers aus 16<sup>III</sup>.

Marke	w.	a · 108	b · 108
59 <sup>III</sup>	44	565,5	0,272
16 <sup>III</sup>	51	768,9	0,387
Verre dur	—	738,5	0,390

In der Skala des Wasserstoffthermometers.

Marke	W.	a · 108	b · 108
59 <sup>III</sup> 16 <sup>III</sup> Verre dur	44 51	568,0 772,3 741,7	0,245 0,350 0,355

Für die kubische Ausdehnung der drei Glasarten ergeben sich, wenn man:

$$v = v_0 \left(\mathbf{I} + At + Bt^2\right)$$

I) Untersuchungen über die therm. Ausdehn, von festen u. tropfbar flüssigen Körpern. Wissensch. Abhandl. der physikalisch-techn. Reichsanstalt 2. 73. (1895) u. Zeitschr. f. Instrumentenkunde 16. 54. (1896.)

setzt, wobei:

$$A = 3 a \text{ und } B = 3 (a^2 + b)$$

wird, die folgenden Konstanten:

In der Skala des Quecksilberthermometers aus 16<sup>III</sup>.

Marke	W.	A · 108	B · 108
59 <sup>III</sup> 16 <sup>III</sup> <i>Verre dur</i>	44 51	1696,4 2306,6 2215,4	0,828 1,181 1,189

In der Skala des Wasserstoffthermometers.

Marke	W.	A · 108	B · 108
59 <sup>III</sup> 16 <sup>III</sup> Verre dur	44 51	1703,9 2316,7 2225,2	0,746 1,071 1,083

Es ist anzunehmen, dass in den hier angegebenen Beträgen der Ausdehnung auch die thermische Nachwirkung enthalten sei, da die Stäbe vor der Messung hinreichend lange dem jedesmaligen Temperaturgrade ausgesetzt waren, um die Nachwirkung zur Geltung kommen zu lassen.

Normale Ausdehnung und Hauptausdehnung. Wenn in der relativen kubischen Ausdehnung:

$$\frac{v - v_0}{v_0} = At + Bt^2$$

auch die thermische Nachwirkung enthalten ist, wie es bei der soeben besprochenen Untersuchung vorausgesetzt wurde, so bezeichnen Thiesen, Scheel und Sell<sup>1</sup>) sie als die normale Ausdehnung.

Bringt nun die thermische Nachwirkung für sich die relative Dehnung:

$$\frac{v'-v_0}{v_0} = A't + B't^2$$

hervor, so wird die Differenz beider Grössen:

$$\frac{v - v'}{v_0} = (A - A') t + (B - B') t^2$$

als die kubische Hauptausdehnung bezeichnet.

Die Konstanten der Hauptausdehnung: A-A' und B-B' werden, statt A und B, anzuwenden sein, wenn rascher Temperatur-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk. 16. 50. (1896.)

wechsel die thermische Nachwirkung nicht zur Entwickelung kommen lässt. Mit den im Art. 114 für die zuletzt behandelten drei Glasarten berechneten Werten von A' und B' erhält man für das Intervall von  $o^0$  bis  $100^0$ :

In der Skala des Wasserstoffthermometers.

Marke	W.	$(A-A')\cdot 10^8$	$(B-B')\cdot 10^8$
59 <sup>III</sup> 16 <sup>III</sup> Verre dur	44 51	1695,8 2306,5 2209,3	0,770 1,022 1,068

Es ist zu beachten, dass die A' und B' aus Depressionen berechnet sind, die Thiesen, Scheel und Sell an Thermometern nach langer Ruhe im Eisbade beobachtet haben.

Ausdehnung des Glases von 40° bis 220°. Die Untersuchung von Reimerdes¹) bezieht sich auf die drei mit den Marken O. 802, O. 627, O. 1552 bezeichneten Gläser. In ihrer chemischen Zusammensetzung, die hier angegeben ist, weichen sie wenig oder gar nicht von den Gläsern 5, 49, 28 der Winkelmannschen Reihe (Art. 67) ab, weshalb sie auch mit diesen Nummern bezeichnet werden dürfen.

Marke	W.	SiO <sub>2</sub>	$B_2O_3$	ZnO	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	$As_2O_5$	BaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	$\mathrm{Mn_2O_8}$
O. 802 O. 627 O. 1552	5 49 28	70,83 68,24 64,72	14,0 10,0 2,7	2,0 2,0	5,0	0, I 0, 2 0, 5	- 10,0	10,0 10,0 5,0	9,5 15,0	0,07 0,06 0,08

Es wurde die Abbe-Fizeausche Methode angewandt, jedoch mit einer gewissen Abänderung. Vorversuche hatten nämlich gelehrt, dass die Schraubenfüsse des bei dieser Methode sonst benutzten Metalltisches²) hier nicht mehr als Vergleichskörper zur Bestimmung der relativen Ausdehnung geeignet waren. Als brauchbarer Vergleichskörper erwies sich ein Quarzring. Daher musste, bevor mit den eigentlichen Messungen über den Gang der Ausdehnung von Gläsern begonnen werden konnte, dieser Gang zunächst für den Quarzfestgestellt werden. Die dilatometrische Untersuchung des Quarzringes von der Zimmertemperatur bis zu etwa 230° bildet daher den Hauptbestandteil der Arbeit von Reimerdes. Dann wurde der lineare Ausdehnungskoefficient an dem Glase 49 für fünf, an den

<sup>1)</sup> Untersuchungen über die Ausdehnung des Quarzes durch die Wärme. Dissertation, Jena 1896.

<sup>2)</sup> Vgl. Winkelmanns Handbuch d. Physik II. 2. 52. Hovestadt, Jenaer Glas.

beiden anderen Gläsern für je vier Mitteltemperaturen bestimmt, die in gleichen Abständen ein Temperaturintervall von rund 40° bis 220° bedecken.

Zur Herstellung einer konstanten Temperatur diente ein Thermoregulator d'Arsonvalscher Konstruktion, der mit Leinöl gefüllt, und dessen Gummimembran durch eine Stahlmembran ersetzt war. Durch häufiges und anhaltendes Erhitzen auf mehr als 2000 war die Zuverlässigkeit des ursprünglich gut funktionierenden Apparates derart beeinträchtigt, dass er bei den späteren Beobachtungen an Gläsern keine hinreichende Gewähr für die Erhaltung konstanter Temperatur mehr bot. Die ausgeführten Messungen sind daher mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Reimerdes hat die Beobachtungen durch die Formel:

$$a = a + 2 bt$$

wiedergegeben.

Die folgende Zusammenstellung bedarf hiernach keiner weiteren Erläuterung.

		***	- 0	78	4	α •	108	Diff.
		W.	a ⋅ 10 <sup>8</sup>	2 b · 108	t	beob.	berechn.	Dill.
0,	802	5	510,4	0,482	34,81 ° 92,33	527 552	527,2 554,9	$\begin{array}{c c} - & 0,2 \\ - & 2,9 \\ + & 3,8 \end{array}$
Ο.	627	49	724,9	1,010	148,95 212,09 38,99 55,10	586 612 764 782	582,2 612,6 764,8 780,6	- 0,6 - 0,8 + 1,4
O. 1	1552	28	887,9	1,103	94,91 151,25 217,45 37,36 92,91	826 879 937 920	820,7 877,7 944,6 929,2 990,4	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
					151,12	1001	1054,6	+ 6,4

100. Kompensationsgefässe. Gläser, die sich in ihrem Ausdehnungskoefficienten erheblich von einander unterscheiden, können, nach einer Bemerkung von Schott, zu gewissen Ausdehnungskompensationen benutzt werden 1). "Es ist durch geeignete Kombination von zwei solchen Gläsern möglich, indem man ein äusseres Gefäss mit geringer und ein inneres (Schwimmergefäss) mit grosser Ausdehnung zur Kompensation anwendet, ein Volumen unabhängig von der Temperatur zu machen."

Ist V das nach Einführung des Schwimmers noch verbleibende Restvolumen des äusseren Gefässes und v das Volumen des Schwimmers,

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenkunde 11. 336. (1891.)

sind ferner  $\alpha$  und  $\beta$  die linearen Ausdehnungskoefficienten der Glasarten, aus denen die beiden Gefässe hergestellt wurden, so ist, wie eine einfahe Rechnung lehrt, die gestellte Forderung erfüllt, wenn man:

$$v = \frac{\alpha}{\beta - \alpha} \cdot V$$

nimmt. Streng genommen, sind dabei v und V für die Temperatur o $^0$  und a und  $\beta$  als die wahren Ausdehnungskoefficienten für das Temperaturintervall zu verstehen, in dem V unverändert bleiben soll.

Wenn man umgekehrt dem äusseren Gefäss den grösseren, dem Schwimmer den kleineren Ausdehnungskoefficienten giebt, so wird die thermische Ausdehnung des Restvolumens künstlich gesteigert. Schott weist darauf hin, dass es möglich sei, die Anordnung so zu treffen, dass selbst die Ausdehnung einer Flüssigkeit kompensiert werde<sup>1</sup>).

In der That wird, unter Beibehaltung der soeben angewandten Bezeichnungen, der thermische Ausdehnungskoefficient  $\gamma$  des Restvolumens V:

$$\gamma = 3 \alpha + 3 (\alpha - \beta) \frac{v}{V}$$

Glaspaare, die sich nach ihren Ausdehnungskoefficienten zu derartigen Kompensationen eignen würden, sind 102<sup>III</sup> mit 59<sup>III</sup> und 102<sup>III</sup> mit 121<sup>III</sup> oder in der Winkelmannschen Reihe: 68 mit 44 und 68 mit 40.

**101.** Ueber Verbundglas. An die Besprechung der ungleichen thermischen Ausdehnung verschiedener Glasarten (Art. 97) hat Schott Mitteilungen über Verbundglas geknüpft.

Durch Versuche war ermittelt, wie sich Glasflüsse mit verschiedenen Ausdehnungskoefficienten verhalten, wenn man sie schichtenweise an der Pfeife übereinander bringt. Dabei zeigte sich, dass gewisse allgemein verbreitete Annahmen nur in beschränktem Umfange zutrafen?):

"In der Fabrikation des Glases wird als allgemein gültige Regel angesehen, dass zur Anfertigung ein und desselben Gegenstandes, dessen Material in mehreren Portionen dem Ofen entnommen werden muss, nur Glas von gleicher Zusammensetzung, womöglich sogar desselben Hafens, zu benutzen sei. Wo man gezwungen ist, zwei Glassorten von verschiedener Zusammensetzung zu vereinigen — wie bei

<sup>1)</sup> Vortrag im Verein z. Beförd. des Gewerbfl. vom 4. April 1892. S. 11.

<sup>2)</sup> l. c. S. 13.

der Anfertigung mancher farbigen Ueberfanggläser oder bei der Darstellung von Glasröhren mit weissen Emaillestreifen — bemüht man sich, die Ausdehnungsverhältnisse der Gläser in möglichst nahe Uebereinstimmung zu bringen, um der Selbstzertrümmerung des Glases bei der Abkühlung vorzubeugen."

"Einige praktische Versuche, die ich ausführte, um festzustellen, ob zwei in der Ausdehnung verschiedene Glasarten, wenn man sie an der Pfeife überfängt, in der That stets bei der Abkühlung zerspringen, lehrten, dass die bisher als gültig angesehene Annahme nicht ganz richtig ist. Es war bald festzustellen, dass es nur der Ausfindigmachung der geeigneten Bedingungen bedurfte, um selbst solche Gläser zu vereinigen, welche bedeutende Unterschiede der Ausdehnung aufwiesen. Es ist dann nur notwendig, ein gewisses Dickenverhältnis der Schichten einzuhalten."

Es seien nämlich A und B zwei Glasarten mit den linearen Ausdehnungskoefficienten  $\alpha$  und  $\beta$ ; dabei sei  $\alpha > \beta$ . Wenn nun zwei heiss übereinander gedeckte Schichten aus A und B mit einander verschmelzen, so entsteht beim Abkühlen in der Schicht A Zugspannung, in Schicht B Druckspannung. Die Spannungen treten zu Tage, wenn man zwei Lamellen aus A und B in erweichtem Zustande verklebt und dann zu einem dünnen Faden auszieht: bei der Abkühlung krümmt sich der Faden, und zwar liegt A auf der Innenseite. Im allgemeinen lässt sich die Grösse der Zug- und Druckspannung in den beiden Schichten eines Verbundglases  $A \cdot B$  nicht angeben. Sie ist nicht bloss von  $\alpha$  und  $\beta$  abhängig, sondern auch von den Elasticitätskoefficienten und den Elasticitätszahlen der beiden Glasarten A und B, ferner von der Dicke der beiden Schichten, endlich von der Form und den Dimensionen des aus dem Verbundglase hergestellten Gefässes. Die Selbstzertrümmerung erfolgt, wenn die Spannung in A den Betrag der Zugfestigkeit oder die in B den der Druckfestigkeit überschreitet. Da indessen die Widerstandsfähigkeit gegen Druck erheblich grösser ist als die gegen Zug, so wird die Zertrümmerung in der Regel von der Schicht A ausgehen, und um sie zu vermeiden, wird man, unter sonst gleichen Umständen, die Schicht A stärker oder B schwächer nehmen müssen.

Wählt man z. B. für A das sogenannte Normalthermometerglas  $_{16^{\rm III}}$  und für B das Thermometerglas  $_{59^{\rm III}}$ , so wird  $_{3}\alpha = _{241.10^{-7}}$  und  $_{3}\beta = _{177.10^{-7}}$ . Werden aus diesem Verbundglase Hohlgefässe oder cylindrische Röhren in der Weise hergestellt, dass A die Aussenseite bildet, so muss die Schicht A etwa 10 bis 15mal so dick sein als B, wenn das Zerspringen beim Abkühlen vermieden werden soll.

Wenn ein Glaskörper bis zum Erweichen erhitzt und dann rasch abgekühlt wird, so erstarrt er an der Oberfläche, während das Innere sich noch in weichem Zustande befindet; die nachträgliche vollständige Abkühlung versetzt also die Oberflächenschicht in eine ähnliche Druckspannung, wie sie die Schicht B des Verbundglases aufweist.

Jede solche Schicht im Zustande der Kompressionsspannung, einerlei auf welche Art sie entstanden ist, muss sich, wie eine einfache Ueberlegung erkennen lässt, auszeichnen durch erhöhte Zugfestigkeit, sowie durch grössere Widerstandsfähigkeit gegen Anritzen und gegen plötzliche starke Abkühlung. Die bekannten Eigenschaften des sogenannten Hartglases bestätigen, für einen Fall, diese Erwartung. Die in Rede stehende Kompressionsschicht mag daher, auch wenn sie durch Ueberfangen mit einem Glase von kleinerem Ausdehnungskoefficienten erhalten wurde, als Hartschicht bezeichnet werden.

Wenn ein Glaskörper sich infolge rascher Kühlung mit einer Hartschicht bedeckt hat, so muss die innere Glasmasse sich im Zustande der Dilatationsspannung befinden. Die Erfahrung lehrt, dass bei schnell gekühlten Hohlgefässen diese Zugspannung auch in der nach innen gewandten Oberflächenschicht auftritt. Ein solches Hohlgefäss verhält sich also ähnlich, wie wenn es aus Verbundglas  $A \cdot B$  hergestellt wäre, und zwar so, dass A die Innenseite und B die Aussenseite bildete.

Eine auf irgend welche Art in Dilatationsspannung versetzte Glasschicht verhält sich umgekehrt wie eine Hartschicht: ihre Zugfestigkeit ist vermindert und bei schwachem Anritzen oder plötzlicher Abkühlung zersprengt sie den ganzen Glaskörper. Die sogenannten Bologneser Fläschchen sind die bekannteste Form solcher Hohlkörper. Es liegt nahe, eine mit Zugspannung behaftete Glasschicht als Sprengschicht zu bezeichnen.

Wenn diese Bezeichnungen zugelassen werden, so kann man sagen, dass die Widerstandsfähigkeit von Glasgeräten gegen mechanischen und thermischen Angriff durch Bedecken mit Hartschichten erhöht, durch freiliegende Sprengschichten aber vermindert wird.

Nach den vorstehenden Ueberlegungen bieten sich zwei verschiedene Methoden zur Herstellung vollständig gehärteter Glasgeräte dar.

Man kann einmal so verfahren, dass man ein Verbundglas  $A \cdot B$  verwendet, die Schicht B mit dem kleineren Ausdehnungskoefficienten auf die Innenseite des Gefässes bringt und die Aussenseite durch beschleunigte Luftkühlung härtet. In diesem Falle ist die Gleichmässigkeit der Kühlung ein wesentliches Erfordernis, weil ungleiche

Spannungen an der Oberfläche die Selbstzertrümmerung herbeiführen können.

Das zweite Verfahren besteht darin, dass man, anstatt die Aussenseite des Verbundgefässes durch Kühlung zu härten, noch mit einem Glase von kleinerem Ausdehnungskoefficienten überfängt. Es hat dann einige Schwierigkeit, die äussere Schicht genügend dünn zu erhalten.

Schott hat gezeigt, dass beide Verfahren ausführbar sind, und nach dem ersten Verfahren Kochflaschen, Glasschalen, Lampencylinder und Wasserstandsröhren für Dampfkessel herstellen lassen. Nach seiner Mitteilung kann man "die Kochflaschen, mit Anilin zu starkem Kochen erhitzt (bei einer Innentemperatur von 184°), unbedenklich mit kaltem Wasser in feinem Strahle anspritzen. Die Glasschalen können auf freier Bunsenflamme erhitzt werden, ohne zu zerspringen. Die Lampencylinder gestatten, während sie auf der Lampe eines Argandbrenners befindlich sind, von innen ein Bespritzen mit Wasser, ohne zertrümmert zu werden."

Dass ein gehärtetes Glas auch schroffes einseitiges Erhitzen erträgt, könnte auffallend erscheinen, da hierbei die Druckspannung in der äusseren Hartschicht erhöht wird. Es ist aber folgendes zu beachten. Wenn ein vorher spannungsfreies Glas von der einen Seite plötzlich erhitzt wird, so bildet sich auf dieser Seite eine Hartschicht und auf der abgewandten Seite eine Sprengschicht; von dieser letzteren wird der eintretende Sprung ausgehen, da die Druckfestigkeit ein Vielfaches der Zugfestigkeit ist.

Verbundglasröhren. Von den Verbundglasgeräten, die nach dem zuerst angegebenen Verfahren hergestellt sind, haben die Wasserstandsröhren für Dampfkessel eine besondere Bedeutung erlangt.

Gut gekühlte und daher spannungsfreie Glasröhren sind für die Verwendung an Dampfkesseln unbrauchbar. Dickwandig und von innen durch das Kesselwasser erhitzt, verwandeln sie ihre Aussenseite in eine Sprengschicht, die durch Berührung mit einem Tropfen kalten Wassers zerstört und schon durch Luftzug gefährdet wird. Durch Schnellkühlung bloss äusserlich gehärtete Röhren sind, wenn sie nicht ungewöhnlich geringe Wandstärke haben, innen mit einer empfindlichen Sprengschicht ausgekleidet.

Die von Schott eingeführten, innen und aussen gehärteten Verbundglasröhren<sup>1</sup>) genügen den für den praktischen Gebrauch zu stellenden Anforderungen in hohem Grade. Ihre Widerstands-

<sup>1)</sup> D.R.P. 61573.

fähigkeit gegen starken Temperaturwechsel geht so weit, dass man sie, in Oel auf 200—230° erhitzt, unmittelbar vertikal in kaltes Wasser eintauchen kann, ohne dass sie zerspringen. Nach den Untersuchungen der physikalisch-technischen Reichsanstalt ertragen sie bei einer Innentemperatur von 200° ein tropfenweises Bespritzen mit kaltem Wasser. Es kommt hinzu, dass sie auch dem chemischen Angriff heissen Wassers in sehr geringem Grade ausgesetzt sind, da die innere Schicht aus dem gegen Wasser sehr widerstandsfähigen Thermometerglase 59<sup>III</sup> besteht.

Verbundglasröhren dieser Art finden auch als Einschmelzröhren Verwendung, da sie hohen Drucken wiederstehen und ohne vorheriges Anwärmen in die Gebläseflamme gebracht werden dürfen.

102. Thermischer Widerstandskoefficient. Wenn ein homogener und spannungsfreier Glaskörper plötzlich Temperaturänderungen unterworfen wird, die sich nicht auf seine ganze Masse erstrecken, so treten in dem Glase Spannungen auf, die leicht so weit gesteigert werden können, dass es zerspringt. Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Widerstandsfähigkeit verschiedener Glasarten gegen solche Beanspruchungen sehr ungleich sein kann.

Einen praktisch wichtigen Fall dieser Art haben Winkelmann und Schott theoretisch und experimentell untersucht  $^1$ ). Ein massiver Glaskörper sei in seiner ganzen Ausdehnung auf die Temperatur  $\Theta_1$  erwärmt und werde nun in eine Flüssigkeit getaucht, deren Temperatur  $o^0$  ist oder wenigstens als Nullpunkt der Temperatur betrachtet werden soll. Die Temperatur  $\Theta_1$  werde nach und nach gesteigert, bis das Glas beim Abkühlen zerspringt. Dann soll ermittelt werden, in welchem Zusammenhange der so erreichte Betrag  $\Theta_1$  mit anderen Eigenschaften des Glases steht. Zu dem Zwecke wird folgende Ueberlegung angestellt.

Der Raum unterhalb einer unendlich ausgedehnten Ebene sei durch eine Glasmasse ausgefüllt, die durchweg die Temperatur  $\Theta_1$  hat. Die Grenzebene werde zur Zeit t=0 plötzlich auf die Temperatur  $\Theta_0$  abgekühlt und dauernd auf dieser Temperatur erhalten. Bezeichnet dann  $\Theta$  die Temperatur, die zur Zeit t in der Tiefe x unterhalb der Grenzebene herrscht, so ist nach dem bekannten Integral der Fourierschen Differentialgleichung:

$$\Theta = \Theta_0 + (\Theta_1 - \Theta_0) \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{a}^{m} e^{-\beta^2} d\beta. \quad . \quad . \quad . \quad (1.)$$

Ueber thermische Widerstandskoefficienten verschiedener Gläser in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung. Ann. d. Phys. u. Chem. 51. 730. (1894.)

Die Zahl m wird durch die Gleichung:

$$m = \frac{x}{2\sqrt{\frac{Kt}{sc}}}$$

definiert, in der K das absolute Wärmeleitungsvermögen, s das specifische Gewicht, c die specifische Wärme des Glases bezeichnet.

Für den hier ins Auge gefassten Zweck kommen zwar nur sehr kleine Werte von t in Betracht, zugleich aber auch nur sehr geringe Tiefen x, und es ist immerhin möglich, x so klein zu wählen, dass m schon nach kurzer Zeit eine kleine Zahl ist. Nun ist aber für kleine m der Wert des Faktors von  $\Theta_1 - \Theta_0$  in der Gleichung (1.) von m selbst nur wenig verschieden; lässt man die beiden Grössen als gleich gelten 1), so geht die Gleichung (1.) über in:

$$\Theta - \Theta_0 = m(\Theta_1 - \Theta_0) \dots (2.)$$

Es wird nun angenommen, die Temperaturdifferenz  $\Theta - \Theta_0$  rufe in der Grenzebene eine Zugspannung hervor, die dem Produkte:

$$\alpha E(\Theta - \Theta_0)$$

oder:

$$\alpha \, E \, \sqrt{\frac{s \, c}{K}} \cdot \frac{x}{^2 \, \sqrt{t}} \cdot (\Theta_1 - \Theta_0)$$

proportional sei, worin E den Elasticitätskoefficienten und  $\alpha$  den linearen Ausdehnungskoefficienten des Glases bezeichnet. Indem man x und t für verschiedene Gläser gleich gross nimmt, erhält man also für die Zugspannung in der Oberflächenschicht den Ausdruck:

$$B \cdot a E \sqrt{\frac{s c}{K}} \cdot (\Theta_1 - \Theta_0),$$

worin B eine von der Natur des Glases unabhängige Konstante ist. Wenn diese Zugspannung den Betrag der Zugfestigkeit P des Glases erreicht, so tritt der Sprung ein; demnach ist:

$$\Theta_1 - \Theta_0 = \frac{1}{B} \cdot \frac{P}{a E} \sqrt{\frac{K}{s c}} \quad . \quad . \quad (3.)$$

die höchste Temperaturdifferenz, die das Glas zu ertragen vermag. Aus der Gleichung (3.) ergiebt sich unmittelbar die Definition:

$$F = \frac{P}{\alpha E} \sqrt{\frac{K}{s c}} \quad . \quad . \quad (4.)$$

I) Winkelmann und Schott nehmen, statt der Gleichheit, nur Proportionalität in Anspruch; der Unterschied ist für das Folgende ohne Belang. Genau gleich werden die

für den von Winkelmann und Schott eingeführten "thermischen Widerstandskoefficienten."

Die genannten beiden Autoren haben für die Gläser 19-38 der Winkelmannschen Zählung (Art. 67) den Wert von  $^1/_3$  F berechnet. Die von ihnen gegebene Zusammenstellung ist hier fast unverändert wiedergegeben; sie führt zunächst die zur Berechnung

W.	P	3 a · 107	E	. Λ· 10 <sup>3</sup>	S	С	1 F
19 = 5	6,95	183*	7296	2,267	2,370	0,204	3,56
20 2 I	3,53 6,12	280	5088	1,080*	5,944	0,079*	1,17
22 = 2	5,76	157	5474 4699	1,544*	2,758	0,169*	4,10
23	7,52	195*	7952	1,572*	2,243 3,532	0,218	3,45 2,79
24	6,07	250*	5389	1,365*	3,578	0,135	2,79
25	8,51	249*	6498	1,946*	2,572	0,201*	3,23
26	5,39	248*	5467	1,323*	3,879	0,118*	2,14
27	5,56	295*	6780	1,409	2,588	0,189*	1,49
28	6,76	265*	6626	1,689*	2,580	0,179*	2,32
29 = 8	6,79	263*	6514	1,905*	2,629	0,191	2,45
30 == 10	7,82	368*	6014	1,605*	2,518	0,189*	2,05
31 == 13	7,63	261	6296	1,440*	3.070	0,159	2,5 I
32	8,32	313*	5862	1,404*	2,668	0,178*	2,47
33	5,32 8,16	252*	5512	1,188*	4,731	0,096*	1,96
$\frac{34}{35} = 7$	8,35	183*	7001	2,004*	2,378	0,206*	4,06
35 — 7	7,73*	177	7077 7260	2,157 2,040*	2,479 2,370	0,196* 0,205*	3,48 3,90
37 = 12	7,75*	137	7232	1,729*	2,848	0,162*	4,84
38 = 6	9,06*	241	7543	2,100	2,585	0,199*	3,18

von F erforderlichen Grössen auf. Von diesen sind die mit einem \* bezeichneten nicht durch Beobachtung gefunden, sondern in der früher angegebenen Weise aus der chemischen Zusammensetzung der Gläser, unter Anwendung von linearen Ausdrücken, selbst erst berechnet. Die mit E überschriebene Spalte enthält die im Art. 72 mit  $E_1$  bezeichneten Elasticitätskoefficienten; nur für das Glas 30 ist der daselbst unter  $E_2$  angegebene Beobachtungswert eingefügt, während Winkelmann und Schott bei der Zusammenstellung der Tabelle noch auf den durch Rechnung gefundenen Wert E=6970 angewiesen waren. Unter P sind die im Art. 69 angegebenen Maxima der Zugfestigkeit wiederholt. Die letzte Spalte giebt die mit den sechs Hilfsgrössen P, 3a, E, K, s, c errechneten Werte von 1/3 F. Da die früher benutzten Einheiten der Hilfsgrössen hier unverändert beibehalten wurden, so beziehen sich die angegebenen Masszahlen für den thermischen Widerstandskoefficienten auf die Einheit: cm sec $^{-1/2}$ .

beiden Grössen nur für einen zwischen 0,61 und 0,62 liegenden Wert von m; darunter bleibt m hinter dem Integral zurück.

103. Die experimentelle Prüfung des thermischen Widerstandskoefficienten haben Winkelmann und Schott in folgender Weise unternommen. Es wurden polierte Würfel aus 13 verschiedenen Glasarten in Wasser oder, wenn Temperaturen über 100° erforderlich waren, in Glycerin erwärmt und dann plötzlich in kaltes Wasser getaucht, um zu ermitteln, welche Temperaturdifferenz sie höchstens ertrugen, ohne zu zerspringen. Dabei stellte sich heraus, dass die Zahl der auftretenden Sprünge um so grösser war, je mehr die zulässige Temperaturdifferenz überschritten wurde.

Bei 5 Würfeln von 2 cm Kantenlänge aus dem Glase 21 nahmen die Versuche z. B. folgenden Verlauf. Eine Temperaturdifferenz von 94,8° ertrugen 3 Würfel; 2 erhielten eine geringe Zahl von Sprüngen. Die ersten 3 ertrugen auch die Differenz von 96,8°; als aber die Differenz auf 111° gesteigert wurde, zersprang der angewandte Würfel mit sehr wenig Sprüngen. Die beiden noch übrigen hielten 103,5° aus, ebenso 108°; die Differenz von 110,5° wurde endlich noch von dem einen ertragen, wogegen der andere einige wenige Sprünge erhielt. Daher wurden 110,5° als die von dem Glase ausgehaltene Maximaldifferenz angenommen.

Versuche dieser Art bieten ähnliche Schwierigkeiten, wie die Bestimmung der Zugfestigkeit: kleine Fehler an der Oberfläche des Glases vermindern seine Widerstandsfähigkeit wesentlich.

Nach den Bezeichnungen des vorhergehenden Artikels ist  $\Theta_1$  die Temperatur, auf die die Glaswürfel erwärmt wurden,  $\Theta_0$  die Temperatur der Oberflächenschicht des Glases zur Zeit des Sprunges, beide bezogen auf die Temperatur des Kühlwassers als Nullpunkt. Der Wert  $\Theta_0$  ist nicht bekannt, doch lässt sich erwarten, dass mit  $\Theta_1$  auch die Differenz  $\Theta_1 - \Theta_0$  zunehme. Wenn das zutrifft, so muss in einer nach fallenden Werten des thermischen Widerstandskoefficienten F geordneten Reihe von Gläsern auch das durch Beobachtung gefundene  $\Theta_1$  fortgesetzt abnehmen. Die folgende Tabelle zeigt, inwiefern dieser Schluss bestätigt wird.

Die in den beiden letzten Spalten stehenden Zahlen lehren, dass die Würfel von 1 cm Kante ohne Ausnahme eine höhere Temperaturdifferenz ertrugen, als die von 2 cm Kantenlänge. Winkelmann und Schott bemerken dazu, dies Ergebnis ihrer Beobachtungen stehe mit der bekannten Erfahrung im Einklange, dass ein Glas plötzliche Temperaturdifferenzen um so besser aushalte, je dünner es sei.

Die Werte von  $\Theta_1$  nehmen weder in der vorletzten noch in der letzten Spalte ununterbrochen ab. Am wenigsten entspricht das Glas

W.	$\frac{1}{3}F$	$\Theta_{\scriptscriptstyle 1}$ für Würfel von der Kantenlänge			
	8 *	2 cm	ı cm		
2 I	4,10	110,5 0	148,00		
34	4,06		148,0		
19 5	3,56	95,5			
22 = 2	3,45	84,7	103,5		
25	3,23	78,5	103,5		
23	2,79	70,9	90,5		
31 = 13	2,51	32,0	50,5		
24	2,49	66,2	98,5		
28	2,32	77,8	88,4		
26	2,14	69,8	88,5		
33	1,96	65,8	87,0		
27	1,49	_	62,7		
20	1,17	52,8	61,9		

31 seinem thermischen Widerstandskoefficienten, da es in beiden Beobachtungsreihen das kleinste  $\Theta_1$  aufweist. Es war nicht möglich, den Widerspruch aufzuklären. Sieht man von diesem Glase ab, so würde eine mässige Erhöhung des Betrages von  $\Theta_1$  bei 23 und 24 in der vorletzten, bei 23 in der letzten Spalte genügen, um völlige Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung herzustellen.

Zu beachten bleibt, dass die für den thermischen Widerstandskoefficienten gefundenen Werte mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind, da ein Theil der erforderlichen Hilfsgrössen nicht aus Beobachtungen entnommen werden konnte.

104. Bemerkungen zum thermischen Widerstandskoefficienten. Der durch die Gleichung (2.) des Art. 102 angegebene vereinfachte Ausdruck für  $\Theta$  genügt der Fourierschen Differentialgleichung:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \frac{K}{sc} \cdot \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2}$$

nicht mehr, da

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} = 0$$

wird, während  $\partial \Theta/\partial t$  von null verschieden ist.

Dem Einwande, der daraus etwa gegen die Ableitung des thermischen Widerstandskoefficienten entnommen werden könnte, lässt sich durch die folgende, etwas abgeänderte Herleitung begegnen.

Wenn man die Gleichung (1.) des Art. 102 nach x differentiiert und darauf x=0 setzt, so erhält man:

$$\left(\frac{\partial \Theta}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{\mathbf{I}}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{s c}{Kt}} \cdot (\Theta_1 - \Theta_0).$$

Demnach geht der thermische Widerstandskoefficient F unmittelbar aus den beiden Hypothesen hervor: die in der abgekühlten Oberflächenschicht eines Glaskörpers auftretende Zugspannung sei dem aus der Gleichung (1.) des Art. 102 berechneten Temperaturgefälle an der Oberfläche proportional, und die bis zum Eintritt des Sprunges verfliessende Zeit sei von der Natur des Glases unabhängig.

Winkelmann und Schott haben bereits hervorgehoben, dass die zweite Annahme "vermutlich nur annähernd zutreffen" werde ¹).

Was die erste Hypothese betrifft, so kann man, ohne auf eine nähere Prüfung ihrer Zulässigkeit einzugehen, doch sagen, dass ihr wenigstens keine unbeschränkte Gültigkeit zuerkannt werden darf. Man würde sonst zu dem Schlusse gelangen, dass bei einer willkürlich gewählten endlichen Temperaturdifferenz  $\Theta_1-\Theta_0$  die Zugspannung an der Oberfläche mit abnehmendem K beliebig grosse Werte erreichen könne. Ein Körper mit verschwindend kleinem Wärmeleitungsvermögen  $^2$ ) müsste also bei jeder endlichen Abkühlung seiner Oberfläche Sprünge erhalten. Dem entsprechend nimmt der thermische Widerstandskoefficient mit abnehmender Leitfähigkeit ebenfalls unbegrenzt ab.

Uebrigens ist es nicht unzweckmässig, bevor man die Frage aufwirft, welche Temperaturdifferenz gegen seine Umgebung ein Glaskörper zu ertragen imstande ist, erst die andere zu behandeln: welche Temperaturdifferenz  $\Theta_1-\Theta_0$  seiner Oberfläche gegen den Kern er zu ertragen vermag.

Wenn ein allseitig begrenzter Körper auf die Temperatur  $\Theta_1$  erwärmt und dann an der Oberfläche so rasch auf die Temperatur  $\Theta_0$  abgekühlt wird, dass eine relativ nur sehr dünne Schicht ihre Temperatur ändert, so wird man annehmen dürfen, dass die Zugspannung an der Oberfläche durch die Differenz  $\Theta_1 - \Theta_0$  bestimmt werde.

Für den Fall einer Kugel lässt sich diese Spannung leicht beberechnen, und es ergiebt sich daraus das Maximum von  $\Theta_1-\Theta_0$ , das ertragen wird.

105. Maximum der von einer Kugel ertragenen Temperaturdifferenz  $\Theta_1-\Theta_0$  zwischen Oberfläche und Kern. Die auf die Temperatur  $\Theta_0$  abgekühlte Oberflächenschicht einer Kugel von der Temperatur

I) 1. c. 733.

<sup>2)</sup> Winkelmann und Schott haben in ihrer Betrachtung diesen Fall stillschweigend durch die Forderung ausgeschlossen, dass die obere Grenze m des in der Gleichung (1.) des Art. 102 auftretenden Integrals klein bleiben soll.

peratur  $\Theta_1$  befindet sich in dem Zustande einer Kugelschale, deren Hohlraum durch Druck von innen die räumliche Ausdehnung 3  $\alpha (\Theta_1 - \Theta_0)$  erfahren hat, wenn  $\alpha$  wieder den linearen Ausdehnungskoefficienten bezeichnet.

Ist nun  $r_0$  der äussere,  $r_1$  der innere Radius der Kugelschale und liegt r zwischen  $r_0$  und  $r_1$ , so ruft die angegebene räumliche Ausdehnung eine Zugspannung hervor, die in der Kugelfläche vom Radius r den Betrag:

$$a\left(\Theta_{1}-\Theta_{0}\right)\cdot E\frac{2\ r_{1}^{\ 3}}{2\left(1-2\ \mu\right)r_{1}^{\ 3}+\left(1+\mu\right)r_{0}^{\ 3}}\left(1+\frac{r_{0}^{\ 3}}{2\ r^{3}}\right)$$

hat, wobei wieder E der Elasticitätskoefficient und  $\mu$  das Verhältnis der Querkontraktion zur Längsdilatation ist 1).

Lässt man die Schale relativ sehr dünn werden, so erhält man also für die in ihr herrschende Zugspannung p den Ausdruck:

$$p = a \left( \Theta_1 - \Theta_0 \right) \cdot \frac{E}{\mathbf{I} - \mu} \quad . \quad . \quad . \quad (1.)$$

Wird nun angenommen, dass die Schale zerreisst, wenn p den Wert der Zugfestigkeit P erreicht, so erhält man für das in Frage stehende Maximum der Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und dem Kern der Kugel:

$$\Theta_{1}-\Theta_{0}=(\mathbf{I}-\mu)\frac{P}{aE}\cdot\cdot\cdot\cdot(2.)$$

Bei numerischer Anwendung dieser Gleichung ist man auf die an prismatischen Stäben beobachtete Zugfestigkeit angewiesen. Es ist aber zu beachten, dass in dem hier betrachteten Falle die Beanspruchung des Stoffes unter anderen Verhältnissen stattfindet.

Wenn ein prismatischer Stab die Zugspannung p in der Richtung seiner Achse erfährt, so wird dadurch eine räumliche Ausdehnung seiner Masse vom Betrage:

$$\frac{1-2\mu}{E}\cdot p$$

hervorgerufen. Wird dagegen in einer dünnen Kugelschale durch Druck auf die innere Grenzfläche die Zugspannung p hervorgebracht, so ist damit eine räumliche Ausdehnung der Schalenmasse verbunden <sup>2</sup>), die gleich

$$\frac{2(1-2\mu)}{E}\cdot p,$$

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. v. Lang: Theoret. Physik (1891) S. 515.

<sup>2)</sup> v. Lang l. c.

also doppelt so gross ist. Demnach wird der von p erreichte Grenzwert P hier kleiner sein.

Die folgende Tabelle enthält in der letzten Spalte die nach der Gleichung (2.) berechneten Differenzen  $\Theta_1-\Theta_0$  für die im Art. 103 besprochenen 13 Glasarten, wobei diese nach fallenden Werten der berechneten Grösse geordnet sind. In den vorhergehenden Spalten sind die benutzten Hilfsgrössen aufgeführt.

W.	ŕı	P	3 α·10 <sup>7</sup>	E	$\Theta_1 -\!\!\!-\!\!\!\!-\!$
2 I	0,250	5,66	157	5471	1480
34	0,201*	7,92	183*	7090	146
19 = 5	0,197	6,76	160	7296	140
22 = 2	0,274	4,93	202	4802	III
25	0,226	7,84	249*	6632	IIO
24	0,232*	6,01	250*	5389	103
23	0,271	7,21	195*	7972	102
31 = 13	0,253	7,42	261	6334	101
33	0,239	4,97	252*	5494	82
26	0,224	4,67	248*	5464	80
28	0,231	6,09	283	6613	75
27	0,235	5,46	295*	6780	63
20	0,261	3,28	280	5088	51

Die Werte von  $\mu$  konnten den Beobachtungen von Straubel (Art. 85) entnommen werden; für die Gläser 24 und 34 sind sie aus der chemischen Zusammensetzung berechnet, was durch ein \* angedeutet ist. Für P sind die im Art. 69 angegebenen Mittel gewählt; auch diese werden, aus dem soeben bezeichneten Grunde, noch zu gross sein. Die Werte von  $\alpha$  stimmen mit denen des Art. 102 überein; doch sind für die Gläser 19 und 28 die Beobachtungen von Reimerdes (Art. 99) eingeführt. Die angewandten E sind die Mittel aus den  $E_1$  und  $E_2$  des Art. 72; nur für das Glas 19 ist der Wert  $E_1$  benutzt worden.

Die Verwendung von Hilfsgrössen, die nicht durch Beobachtung ermittelt sind, beeinträchtigt die Sicherheit der berechneten Temperaturdifferenzen so, dass bei Glasarten, die sich näher stehen, auch die Reihenfolge fraglich ist.

106. Maximum der von einem Glaskörper ertragenen Temperaturerhöhung  $\Theta_1$  über das umgebende Mittel. Wenn ein fester Körper in einem Gase oder in einer Flüssigkeit abgekühlt wird, nachdem seine Temperatur um den Betrag  $\Theta_1$  über die des Abkühlungsmittels erhöht war, so hängt das Maximum der von ihm ertragenen Temperaturerhöhung sowohl von seinen eigenen Eigenschaften als auch von denen des angewandten Mittels, sowie von der relativen Bewegung beider ab. Eine Berechnung dieses Maximums

ist auch für den einfachen Fall einer Kugel nicht möglich; gleichwohl kann man, um wenigstens einen gewissen Einblick in die Verhältnisse zu gewinnen, probeweise bestimmte Annahmen zulassen.

Lässt man die bekannte von Fourier hergeleitete Grenzbedingung 1) gelten, so gewinnt man für die Oberflächentemperatur  $\Theta_0$  des Körpers die Darstellung:

$$\Theta_0 = \frac{K}{H} \left( \frac{\partial \Theta}{\partial x} \right)_{x = 0} \quad . \quad . \quad (1.)$$

Darin bezieht sich, wie bisher,  $\Theta_0$  auf die Temperatur des umgebenden Mittels als Nullpunkt; ferner bezeichnet K das innere, H das äussere Wärmeleitungsvermögen, und unter x ist die nach innen gerichtete Normale zur Oberfläche des Körpers zu verstehen.

Wenn nun die abgekühlte Oberflächenschicht relativ dünn sein soll, so muss das Temperaturgefälle an der Oberfläche um so beträchtlichere Werte erreichen, je geringer die Dicke des Körpers ist. Insbesondere wird das erforderliche Gefälle bei einer Kugel mit abnehmendem Radius wachsen. Daraus würde sich ergeben, dass eine dünnere Kugel ein höheres  $\Theta_0$  erfordert, also auch ein höheres  $\Theta_1$  erträgt, als eine dickere aus demselben Glase.

Wenn zwei Kugeln von gleichem Radius, aber aus verschiedenen Glasarten, mit einander verglichen werden, so führt die angegebene Forderung zu der weiteren Annahme, dass die Kugel, die die grössere Temperaturdifferenz  $\Theta_1-\Theta_0$  zu ertragen imstande ist, auch ein grösseres Temperaturgefälle an der Oberfläche erfordere. Setzt man zur Probe das Gefälle der in der Gleichung (2.) des vorhergehenden Artikels dargestellten Differenz proportional, so gewinnt man für das Maximum von  $\Theta_1$  den Ausdruck:

$$\Theta_1 = (\mathbf{I} - \mu) \frac{P}{\alpha E} \left( \mathbf{I} + \varrho \cdot \frac{K}{H} \right), \quad . \quad . \quad (2.)$$

worin  $\varrho$  eine von der Natur des Glases unabhängige, aber mit wachsendem Kugelradius abnehmende Konstante sein würde.

Es bedarf kaum der ausdrücklichen Bemerkung, dass aus der letzten Gleichung keine weiteren Schlüsse gezogen werden dürfen. Immerhin macht sie aber wenigstens die Möglichkeit verständlich, dass Glaskörper von gleicher Form und Grösse eine verschiedene Reihenfolge zeigen können, wenn sie einmal nach der Grösse der ertragenen Temperaturdifferenzen  $\Theta_1-\Theta_0$  und dann nach der Grösse der noch ausgehaltenen Temperaturerhöhung  $\Theta_1$  geordnet werden.

<sup>1)</sup> Vgl. Winkelmanns Handb. d. Phys. II. 2. 270.

Von den im Art. 103 aufgezählten 13 Gläsern bietet nur das mit der Nummer 13 bezeichnete Gelegenheit, diese Ueberlegung anzuwenden. Nach der von ihm ertragenen Temperaturdifferenz  $\Theta_1-\Theta_0$  nimmt es, wie im Art. 105 gezeigt ist, eine mittlere Stellung ein; die experimentelle Prüfung hat aber gelehrt, dass es gegen plötzliche Abkühlung in kaltem Wasser weniger widerstandsfähig ist als die 12 übrigen Gläser. Diese Erscheinung würde ihre Erklärung finden, wenn das in Rede stehende Glas sich vor den übrigen unter gleichen Verhältnissen durch ein ungewöhnlich grosses äusseres Wärmeleitungsvermögen auszeichnete.

Es ist möglich, dass unter den 13 Glasarten noch weitere, aber weniger ausgeprägte Fälle dieser Art vorkommen; die den Werten der Hilfsgrössen  $\alpha$  und  $\mu$  anhaftende Unsicherheit erlaubt aber nicht, die Frage bestimmt zu entscheiden.

Ausserdem ist es nicht ausgeschlossen, dass bei den von Winkelmann und Schott ausgeführten Versuchen, die im Art. 103 beschrieben sind, die angewandten Würfel eine ungleichmässige Abkühlung der Oberfläche erfahren haben. Damit würden aber unregelmässige Deformationen verbunden sein, die das ertragene  $\Theta_1$  herabsetzen. Da nun bei den kleineren Würfeln die Oberflächenkühlung wahrscheinlich weniger ungleichmässig war, so ist die bei diesen beobachtete grössere Widerstandsfähigkeit vielleicht zum Teil auf diesen Umstand zurückzuführen. Man kann also aus der Differenz der bei ein und demselben Glase gefundenen  $\Theta_1$  keine sicheren Schlüsse ziehen.

107. Widerstandsfähigkeit eines Glaskörpers gegen plötzliches Erwärmen. Wenn ein massiver Glaskörper, der in seiner ganzen Ausdehnung eine bestimmte Anfangstemperatur hat, plötzlich in ein heisses Bad eingetaucht wird, so tritt in seiner Oberflächenschicht Druckspannung und in der inneren Glasmasse Zugspannung auf. Es ist zu erwarten, dass dabei von ein und demselben Glase eine weit grössere Temperaturdifferenz ertragen wird als bei rascher Abkühlung der Oberfläche. Denn einerseits ist die Druckfestigkeit immer ungleich grösser als die Zugfestigkeit, und andererseits erreicht, bei gleicher Temperaturdifferenz, die innere Zugspannung nicht die Intensität einer äusseren.

Winkelmann und Schott haben diese von ihnen ausgesprochene und begründete Vermutung durch einen besonders schlagenden Versuch bestätigt 1).

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 51. 745. (1894.)

Unter den auf Widerstandsfähigkeit gegen rasche Oberflächenkühlung geprüften Glasarten (Art. 103) nimmt das in der Winkelmannschen Reihe mit der Nummer 20 bezeichnete Glas deutlich die letzte Stelle ein. Es ertrug in Würfeln von 2 cm Kantenlänge nur eine Temperaturdifferenz von 52,8°. Ein gleicher Würfel ertrug aber, in ein Zinnbad getaucht, eine plötzliche Temperatursteigerung von 465°, ohne Sprünge zu erhalten.

108. Anwendung thermisch widerstandsfähiger Glasarten. In den vorhergehenden Artikeln ist gezeigt worden, dass Glasarten von verschiedener chemischer Zusammensetzung grosse Unterschiede in der Widerstandsfähigkeit gegen thermische Angriffe durch raschen Temperaturwechsel aufweisen. Aus Glasarten, die sich durch erhebliche Widerstandsfähigkeit auszeichnen, stellt die Jenaer Glashütte Geräte für chemische und physikalische Laboratorien und Gasglühlicht-Cylinder her.

Geräteglas. Das Glas, aus dem Kolben, Bechergläser, Retorten und Abdampfschalen angefertigt werden, ist auf sein Verhalten bei raschem Abkühlen und Erwärmen eingehend geprüft.

Kolben von mittlerer Grösse ertragen in der Regel das Eintauchen in kaltes Wasser noch, wenn sie siedendes Toluidin enthalten, also auf etwa 200° erhitzt sind.

Genauere Beobachtungen über die Vorteile, die der Gebrauch dieser Glasgeräte bietet, haben Winkelmann und Schott veröffentlicht 1).

Bechergläser dürfen ohne Drahtnetz der Wirkung von einem oder mehreren Bunsenbrennern ausgesetzt werden, um Wasser zum Sieden zu bringen und im Sieden zu erhalten.

Einen viel stärkeren Angriff als Bunsenbrenner üben Fletcherbrenner aus, die mit einem kräftigen Gebläse verbunden sind. Dieser intensiven Wärmequelle wurden 68 verschiedene Gefässe ausgesetzt: 13 Kochflaschen von 3,3 bis 0,5 l Inhalt, 24 Flaschen nach Erlenmeyer von 1,1 bis 0,2 l Inhalt, 31 Bechergläser von 3,6 bis 0,2 l Inhalt. Von diesen 68 Gefässen, in denen, ohne Einschaltung eines Drathnetzes, Wasser erhitzt wurde, zersprangen im ganzen 2 Bechergläser, die einen Hohlraum von etwa 1 l hatten.

Durch einen Fletcherbrenner mit Gebläse konnte in einem grossen Becherglase i 1 Wasser von 120 in 3,3 Minuten zum Sieden erhitzt werden; durch einen einfachen Bunsenbrenner erst in 11 Minuten. In beiden Fällen wurde kein Drahtnetz benutzt.

Zeitschr, für Instrumentenkunde 14, 6. 1894.
 Hovestadt, Jenaer Glas.

Aber auch bei Anwendung von Bunsenbrennern allein stellt sich ein grosser Unterschied heraus, jenachdem man mit oder ohne Drahtnetz erhitzt. Bei den folgenden beiden Beobachtungsreihen wurde je i 1 Wasser in einem Becherglase von 10 cm Durchmesser durch einen Bunsenbrenner erhitzt. Es ergab sich:

Ohne Dr	ahtnetz	Mit Drahtnetz		
Zeit in Minuten	Temperatur	Zeit in Minuten	Temperatur	
0	11,00	0	10,50	
6	6 r	6	36,5	
11,3	Siedepunkt	12	59,2	
		, 18	78,9	
		24	92,5	
		28,6	Siedepunkt.	

Der kürzeren Zeit entspricht auch ein geringerer Gasverbrauch. Um 1 1 Wasser von 13 ° in einem Becherglase von 10 cm Durchmesser zum Sieden zu erhitzen, wurden ohne Drahtnetz 30,5 1 Gas, mit Drahtnetz 74,0 1 Gas verbraucht.

Um i 1 Wasser in einem Becherglase von 10 cm Durchmesser dauernd im Sieden zu erhalten, wurden in der Minute verbraucht: ohne Drahtnetz 1,1 1 Gas, mit Drahtnetz 2,6 1 Gas.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass die Beseitigung des Drahtnetzes eine Zeitersparnis von  $60\,^0/_0$  und eine Verminderung des Gasverbrauchs von  $58\,^0/_0$  zur Folge hatte.

Gasglühlicht-Cylinder. Ueber die Eigenschaften der Jenaer Gasglühlicht-Cylinder sind mehrere Berichte veröffentlicht 1), denen das Folgende entnommen ist. Zum Verständnis sei voraus bemerkt, dass die Cylinder aus zwei verschiedenen Glasarten hergestellt sind und durch die Fabrikmarken: "Grünstempel" und "Goldstempel" unterschieden werden.

Müller berichtet: "Zuerst habe ich den Cylinder, nachdem er auf einem Auerbrenner heiss geworden, mit einem kalten Eisenstabe in der heissesten Zone berührt und dieses auf einem Siemens-Kranzbrenner wiederholt, ohne dass der Cylinder sprang. Um zu sehen, ob der Cylinder Zugluft ertragen konnte, habe ich dann mit der Luftpumpe kalte Luft gegen die heisseste Zone geblasen, ohne irgend

<sup>1)</sup> Hier kommen die folgenden in Betracht:

a) M. Müller, Versuche mit dem neuen Jenaer Gasglühlicht-Cylinder.

b) Glastechnisches Laboratorium in Jena, Ueber Gasglühlicht-Cylinder.

c) Muchall, Erfahrungsresultate über Gasglühlicht-Cylinder.

Alle drei in Schillings Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung, 1895; der erste nach dem holländischen Journal "Het Gas".

welche schädliche Einwirkung; danach die Luft, komprimiert auf eine Atmosphäre Ueberdruck, gleichfalls ohne Wirkung, und schliesslich auf zwei Atmosphären mit demselben negativen Resultat."

"Alsdann habe ich den Cylinder in kaltes Wasser getaucht, triefnass auf einen Auerbrenner gesetzt und direkt den Brenner angezündet. Das Wasser verdampfte, aber der Cylinder blieb ganz. Nachdem alles Wasser verdampft und der Cylinder heiss geworden, habe ich mit einem Pinsel Wasser dagegen gespritzt. Von elf nebeneinander stehenden Sorten sprangen dabei alle andern Cylinder, auch die Bacharatgläser, sofort, während alle Gläser 'Goldstempel' unversehrt blieben. Ein Cylinder 'Grünstempel' sprang entzwei, nachdem er fünfmal mit kaltem Wasser bespritzt worden war. Dieser Versuch wurde verschiedene Male wiederholt, sowohl mit denselben Exemplaren, als auch mit anderen Jenaer Cylindern, ohne Wahl aus dem Vorrat entnommen."

"Um zu sehen, wie weit wohl die Widerstandskraft der Jenaer Cylinder 'Goldstempel' gegen Temperaturunterschiede ging, wurden die Cylinder dann noch heiss vom Brenner genommen und in kaltes Wasser eingetaucht, und zwar auf dreierlei Weise: zuerst schnell ganz untergetaucht, dann langsam ganz und schliesslich langsam bis zur Mitte. Alle Exemplare hielten diese Probe aus; einige Exemplare wurden sogar drei und fünf mal hintereinander erhitzt und wieder ins Wasser getaucht, aber kein einziges brach."

"Dann habe ich den Brenner nach und nach unter einem Winkel von 30°, 40°, 50°, 60° und 80° mit der Senkrechten brennen lassen und jedesmal den Cylinder mit kaltem Wasser reichlich bespritzt; alle Jenaer Cylinder, die dieser Probe unterworfen wurden, blieben gut, ausgenommen ein Exemplar 'Grünstempel', welches unter einem Winkel von 30° brennend, vier mal mit kaltem Wasser bespritzt worden war."

"Weiterhin wurden dieselben Versuche wiederholt mit einem Glühkörper, der am Kopf abgerissen und ungefähr 14 mm heruntergefallen war, und dabei an einer Seite einen Riss von 12 mm Breite über die ganze Länge bekommen hatte. Auch hier blieben die Cylinder gut."

Bei einem weiteren Versuche mit einem verletzten Glühkörper stellte sich heraus, dass die Cylinder den Angriff durch eine Stichflamme auf die Dauer nicht ertrugen. Das Ergebnis war vorauszusehen¹).

I) Auch Geräteglas hält eine spitze Stichflamme, die dauernd auf eine Stelle gerichtet ist, nicht aus.

Der Bericht des glastechnischen Laboratoriums in Jena bezieht sich nicht auf die Widerstandsfähigkeit der Glühlicht-Cylinder gegen ungewöhnliche Angriffe, sondern auf ihre Ausdauer bei regelmässigem Gebrauch.

Muchall endlich hat die Frage geprüft, ob für Glühlicht Cylinder aus Glas oder solche aus Glimmer vorzuziehen seien. "Es wurden 538 Brenner, statt mit einem Glascylinder, mit einem Glimmercylinder versehen. Der Erfolg war der, dass nun der Verbrauch an Glühkörpern wohl etwas geringer wurde, allein auf Kosten der Lichtwirkung und namentlich des guten Aussehens." Nachdem das näher begründet ist, fährt Muchall fort: "Inzwischen waren auch einige Versuche mit verschiedenen aus einzelnen Teilen zusammengesetzten Glascylindern gemacht worden, ohne jedoch ein besonders befriedigendes Resultat zu ergeben. Alle weiteren Versuche nach dieser Richtung konnten aber eingestellt werden, als vor einigen Monaten gewöhnliche Glascylinder von geradezu staunenswerter Widerstandsfähigkeit erschienen (Jenaer Glascylinder). Man kann gegen einen solchen Cylinder während des Brennens, also wenn er ganz heiss ist, kaltes Wasser spritzen, ohne dass er zerspringt.".... "Es liegt jetzt hier1) das Resultat vor, dass in einer Strasse mit 22 Kandelaberlaternen, welche zur Probe am 22. Dezember des vorigen Jahres<sup>2</sup>) mit diesen neuen Cylindern ausgestattet wurden, bis jetzt (nach Mitte Januar), also nach ca. 4 Wochen, noch nicht ein einziger gesprungen ist, obgleich die Witterung in dieser Zeit, mit Regen, Sturm und Schnee, so ungünstig wie möglich war."

I) In Wiesbaden.

<sup>2) 1894.</sup> 

## IX. Nachwirkungserscheinungen und Thermometrie.

109. Nachwirkungen an den Glasgefässen der Quecksilberthermometer. Wenn man ein neu angefertigtes Thermometer ruhen lässt, es also nur den Schwankungen der Lufttemperatur aussetzt, so zieht das als Quecksilberbehälter dienende Glasgefäss sich fortgesetzt ein wenig zusammen. Infolgedessen wächst die einer bestimmten Temperatur entsprechende Standhöhe des Quecksilbers. Man kann den Verlauf der Erscheinung verfolgen, indem man von Zeit zu Zeit die Lage des Nullpunktes im Eisbade beobachtet. Es zeigt sich dann, dass die langsame Erhebung oder der sogenannte säkulare Anstieg des Eispunktes mit zunehmendem Alter des Thermometers immer schwächer wird.

Vorübergehend kann man diesen Anstieg jederzeit unterbrechen, indem man das Thermometer auf eine höhere Temperatur erwärmt und rasch abkühlt, wobei die rasche Abkühlung nicht gerade eine plötzliche zu sein braucht. Durch diese Behandlung wird der Quecksilberbehälter ein wenig ausgeweitet. Der Eispunkt erfährt also eine gewisse Senkung, die gewöhnlich als Depression, auch als periodische Depression bezeichnet wird. Ueberlässt man danach das Thermometer wieder der Ruhe, so beginnt es alsbald, die Depression durch erneuten Anstieg wieder auszugleichen.

Die Depression, die durch Erwärmen auf 100° hervorgebracht werden kann, stellt die sogenannte Depressionskonstante eines Thermometers dar. Erst ein hinreichend gealtertes Instrument zeigt den wahren, maximalen Wert dieser charakteristischen Grösse. Vorher beobachtet man kleinere Beträge, die mit zunehmendem Alter des Thermometers, erst rascher und dann langsamer, anwachsen.

Ein noch neues Thermometer kann künstlich älter gemacht werden, indem man es längere Zeit hindurch auf einer höheren Temperatur, z. B. auf 1000, erhält und dann möglichst langsam abkühlt.

Dadurch wird ein Anstieg des Eispunktes erzielt, und zugleich die Depressionsfähigkeit gesteigert.

Wenn man ein Thermometer andauernd auf eine hohe Temperatur, etwa über 250°, erhitzt und darauf ohne besondere Vorsichtsmassregeln abkühlt, so kann sein Eispunkt um einen mehr oder weniger erheblichen Betrag steigen, während zugleich seine Depressionsfähigkeit vorübergehend vermindert wird.

110. Untersuchung von R. Weber über den Einfluss der Zusammensetzung des Thermometerglases auf die Depressionskonstante. Die umfangreichen Beobachtungen, über die hier zunächst zu berichten ist, hat Weber im Jahre 1883 veröffentlicht<sup>1</sup>). Sie sind an 23 verschiedenen Thermometern gemacht, die teils aus käuflichen Glasröhren, teils aus Röhren eigener Schmelzung hergestellt waren. Für alle angewandten Glasarten wurde die chemische Zusammensetzung analytisch bestimmt. Die Thermometer selbst waren in der Nähe des Nullpunktes mit einer Skala von zehntel Graden versehen, gross genug, um Bruchteile schätzen zu lassen. Nachdem der Nullpunkt mit Beachtung aller Vorsichtsmassregeln ermittelt und verzeichnet war, blieben sie 1,5 bis 2 Monate lang in Ruhe. Ablauf dieser Zeit wurde zunächst die inzwischen erreichte Höhe des Eispunktes festgestellt; dann wurden die Thermometer 15 Minuten lang in kochendes Wasser und darauf in das Eisbad gebracht, wo von neuem die Lage des Eispunktes beobachtet wurde. Diese Versuche wurden in Zwischenräumen von wenigstens einigen Monaten wiederholt.

Es stellten sich nun bei verschieden zusammengesetzten Glasarten sehr augenfällige Unterschiede heraus.

Zur Zeit dieser Beobachtungen wurden vielfach Thermometer aus weichen, sehr leichtflüssigen, bleifreien und alkalireichen Glasarten hergestellt. Das von Weber mit der Nummer i bezeichnete Thermometer war aus einem sehr leicht schmelzbaren Thüringer Glase angefertigt. Die damit erhaltene Beobachtungsreihe ist hier wiedergegeben; die Zusammensetzung des Glases ist in Prozenten ausgedrückt, unter D ist die Depression aufgeführt.

Die Depression erreicht hier schliesslich fast einen halben Grad. Die meisten der übrigen von Weber untersuchten Thermometer zeigten entweder ebenfalls eine erhebliche Depressionsfähigkeit oder waren noch nicht alt genug, um die Depressionskonstante mit Sicherheit ermitteln zu lassen.

<sup>1)</sup> Ber. d. Berliner Akad. vom 13. Dez. 1883.

Thermometer aus Thüringer Glas.

$SiO_2$	$Na_2O$	$K_2O$	CaO	$Al_2O_3$
68,30	12,08	8,27	10,41	1,28
	Angefert	tigt: 187	8, Juni	5.

Datum der	Eisp	D	
Beobachtung	vor d. Kochen	nach d. Kochen	
1878 Oktober 23 79 Mai 17 81 Januar 27 81 Juli 22 82 Mai 22 83 Juni 7 83 Oktober 31	+ 0,497 ° 0,507 0,65 0,60 0,66 0,65 0,68	+ 0,095 0 0,064 0,20 0,27 — 0,20	0,402 ° 0,443 0,45 0,33 — 0,48

Ein entschieden günstigeres Ergebnis lieferte das mit der Nummer 13 bezeichnete Thermometer "aus einer älteren vorhandenen Röhre von nicht ganz sicherer Herkunft."

Datum der		Eisp	unkt	D
Beobachtung	5	vor d. Kochen	nach d. Kochen	
1878 Oktober	23	+ 0,0720	0,015 °	0,087 0
79 Mai	17	0,069	0,112	
81 Januar	27	0,11	+ 0,01	0,10
	22	0,10	+ 0,01	0,09
82 Mai	22	0,10	_	
83 Tuni	7	0,10	_	
83 Oktober	31	0,10	0,00	0,10

Um eine grössere Menge von Glas der letzten Art zu erhalten, wurden Schmelzversuche angestellt. Aber die erste Schmelzung:

entsprach den gehegten Erwartungen nicht. Sie lieferte das Thermometer Nr. 14, dessen Depressionskonstante in zwei Jahren auf 0,36° stieg. Bei genauer Untersuchung zeigte sich, dass das Glas nicht homogen war. Es folgten daher weitere Schmelzungen mit grösseren Gewichtsmengen. Auch diese hatten den gewünschten Erfolg nicht. Die Analyse lehrte, dass der beabsichtigte Ausschluss des Natrons an der Verwendung unreiner Pottasche gescheitert war.

Aus Schmelzungen mit chemisch reiner Pottasche gingen dann zwei Gläser von der Zusammensetzung:

$SiO_2$	$Na_2O$	$K_2O$	CaO	$Al_2O_3$
65,42		19,46	13,67	0,93
69,04		18,52	I 2,2 I	0,80

hervor. Am 18. August 1883 wurden aus diesen zwei Thermometer, Nr. 19 und 20, angefertigt, die am 31 Oktober desselben Jahres übereinstimmend einen Anstieg des Eispunktes auf 0,11° und eine Depressionskonstante von 0,09° zeigten.

"Das Resultat dieser Untersuchungen lässt sich kurz dahin zusammenfassen, dass die Zusammensetzung der Gläser einen massgebenden Einfluss auf die Depressionserscheinung ausübt. Als ungünstig sind die sehr leichtflüssigen Alkalikalkgläser zu bezeichnen, welche ihrer bequemeren Handhabung wegen vielfach Anwendung finden. Ein günstiges Resultat ergaben reine Kaligläser mit reichlichem Gehalt an Kieselsäure und Kalk."

111. Weitere Untersuchungen über thermische Nachwirkung und chemische Zusammensetzung des Glases wurden zunächst in gemeinsamer Arbeit von der Normal-Aichungs-Kommission in Berlin und dem glastechnischen Laboratorium in Jena unternommen. Ueber die Ergebnisse hat H. F. Wiebe berichtet 1).

Analyse von Thermometergläsern mit bekannter Depressionsfähigkeit. Zunächst wurden in Jena die Gläser von sieben der Normal-Aichungs-Kommission gehörenden Thermometern, deren Depressionskonstante sehr genau bekannt war, analytisch untersucht. Die Thermometer waren vor der Depressionsbestimmung mindestens ein Jahr lang in Ruhe gewesen, so dass man sicher sein konnte, die wirkliche Maximaldepression beobachtet zu haben. Bei der Bestimmung selbst war etwa eine Stunde lang auf den Siedepunkt des Wassers erhitzt worden.

Diese Untersuchung bestätigte und ergänzte die von Weber gezogenen Schlüsse. Es stellte sich heraus, dass die Depressions-

I) In den Arbeiten:

I. Ueber den Einfluss der Zusammensetzung des Glases auf die Nachwirkungserscheinungen bei Thermometern. Ber. d. Berliner Akademie vom 17. Juli 1884.

II. Desgleichen, Sitzung vom 12. November 1885.

III. Ueber Thermometerglas, insbesondere über das Jenaer Normal-Thermometerglas. Zeitschr. f. Instrumentenkunde. 6. 167. (1886.)

Sie sind in diesem und dem nächstfolgenden Artikel mit den Zeichen I., II., III. angeführt.

Bezeichnung d. Thermometer und Jahr d. Anfertigung	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	$\frac{\mathrm{Na_2O}}{\mathrm{K_2O}}$	$\frac{\mathrm{K_{2}O}}{\mathrm{Na_{2}O}}$	D
Humboldt Nr. 2. (vor 1835) . J. G. Greiner $F_1$ . (1848) J. G. Greiner $F_2$ . (1856) J. G. Greiner $F_3$ . (1872) Ch. F. Geissler Nr. 13. (1875) G. A. Schultze Nr. 3. (1878) Rapps Nachf. $F_4$ . (1878)	0,86°/ <sub>0</sub> 1,48 3,75 16,89 15,35 16,15 12,72	20,09°/ <sub>0</sub> 18,89 17,14 3,56 3,97 3,95 10,57	0,04 0,08 0,22 	O,21 O,26 O,24 O,83	0,06° 0,15 0,38°) 0,38 0,40 0,44 0,65

fähigkeit vorwiegend durch das Alkaliverhältnis im analytischen Befunde des Thermometerglases bestimmt wird. Aus der vollständigen Tabelle, die Wiebe mitgeteilt hat <sup>2</sup>), ist hier zur Begründung nur der vorstehende Auszug wiedergegeben. Man ersieht daraus, dass die Depression D den grössten Betrag bei dem Glase erreicht, in dem Natron und Kali mit annähernd gleichem Prozentsatze enthalten sind; dass sie fast gleich gross ist bei Gläsern, die im Alkaliverhältnis: Natron zu Kali oder Kali zu Natron, ungefähr übereinstimmen; endlich, dass sie bei dem fast natronfreien Kaliglase am kleinsten ist. Der Kalkgehalt der sieben Glasarten bewegt sich zwischen 7 und 14 Prozent.

Die Analyse des Glases englischer Normalthermometer (sogenannten Krystallglases) ergab  $33,90\,^{\circ}/_{\circ}$  Bleioxyd neben nur  $49,49\,^{\circ}/_{\circ}$  Kieselsäure und nur  $1,20\,^{\circ}/_{\circ}$  Kalk. Zum Vergleiche mit den vorhergehenden Angaben dienen die Werte:

$$Na_2O = K_2O = Na_2O/K_2O = D$$
  
1,54 12,26 0,13 0,15°.

Die durchschnittliche Depressionskonstante des in England vielfach gebrauchten bleihaltigen Krystallglases giebt Wiebe zu etwas mehr als 0,2° an³).

In Frankreich wurde zu Regnaults Zeiten anscheinend meist das Krystallglas aus der Hütte Choisy-le-Roi für Thermometer benutzt, das sich wahrscheinlich dem englischen Glase gleich verhielt. Einige Jahre vor der hier besprochenen Untersuchung hatte Tonnelot in Paris angefangen, Thermometer aus einem ziemlich reinen Natronglase (*Verre dur*) herzustellen, das sich in seiner Zusammensetzung von gewöhnlichem Fensterglas nicht wesentlich unterschied 4). Die kennzeichnenden Zahlen sind hier:

I) Diese Zahl ist nicht ganz sicher, da das Thermometer mit einer Papierskala versehen war, und der Einfluss, den solche Skalen auf die Bestimmung der Depression ausüben können, erst später erkannt wurde (III. 168).

<sup>2)</sup> I. 847.

<sup>3)</sup> III. 170.

<sup>4)</sup> II. 1025. Vgl. Art. 99.

Die geringe Beimengung von Kali stammt offenbar aus der für den Glassatz verwendeten Soda; der Kalkgehalt beläuft sich auf 14,40 %.

Neue Schmelzungen und ihre Depressionsgrösse. Um die Frage nach dem Zusammenhange zwischen thermischer Nachwirkung und chemischer Zusammensetzung des Glases auf synthetischem Wege in Angriff zu nehmen, wurden in Jena im ganzen nahezu 30 verschiedene Glasarten erschmolzen; die Normal-Aichungs-Kommission prüfte die daraus angefertigten Thermometer.

Von diesen Glasarten sind im folgenden 17 mit ihrer prozentischen Zusammensetzung und der ihnen eigentümlichen Depressionskonstanten aufgeführt. Sie sind, um die Besprechung zu erleichtern, von vornherein in drei Gruppen: A, B, C, eingeteilt.

Gruppe A.

Nr.	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	D
VIII XXII XXXI 17III 20III	70 70 66 66 66 69 70	15 14 11,1 15 7,5	13,5 14 16,9 10,5 7,5	16,5 15 6 6 —	5	0,08° 0,08 1,05 1,03 1,06 0,17

Gruppe B.

Nr.	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	PbO	ZnO	BaO	Li <sub>2</sub> O	$B_2O_3$	D
11	2.1	7			16	_		53			0,020
V	54	_	16	_			30				0,09
VII	51	_	_		1,8	3,7	27,7	_	6,5	9,3	0,10
1X	63	15		8	i	10				4	0,08
X	46	8			_		_	40	_	6	0,09
XI	65		18		5			-		I 2	0,09
XIX	50	15			_		20	15	_		0,07
XXIII	57	8		20	10	_				5	0,10

Gruppe C.

Nr.	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	$Al_2O_3$	ZnO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	D
14 <sup>III</sup> 16 <sup>III</sup>	67,5		<u>-</u> 9	7 7	2,5	7 7 30	2 2 9	0,05

Die Depressionskonstante ist mit dem Buchstaben D bezeichnet. Die für diese Grösse angegebenen Werte beziehen sich nicht auf durchweg gleichalterige Thermometer; um indessen die Zahlen mög-

lichst vergleichbar zu machen, wurden jüngere Instrumente vor der Beobachtung durch das im Art. 109 angegebene Verfahren künstlich älter gemacht.

Die Gruppe A beleuchtet die Wirkung der Alkalien, des Kalks und der Thonerde. Sie bestätigt in unzweideutiger Weise, dass gute Thermometergläser nur ein Alkali enthalten dürfen, also reine Natron- oder Kaligläser sein müssen. Aber die Gläser XXII und 20<sup>III</sup> lassen erkennen, dass das Alkaliverhältnis, wenn gleich in erster Linie, doch nicht ausschliesslich massgebend ist, da durch Steigerung des Kalkgehaltes die Depression vermindert werden kann, auch wenn das Alkaliverhältnis den ungünstigen Wert i beibehält. Thonerde wirkt in dieser Gruppe auf die Depressionsfähigkeit nicht merklich anders als Kalk.

Die Gruppe B führt, ausser den fünf glasbildenden Oxyden der Gruppe A, nach und nach fünf weitere Oxyde ein: PbO, ZnO, BaO, Li<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Depressionsfähigkeit geht bei keinem dieser Gläser über 0,1° hinaus und sinkt bei dem barytreichen Glasse II sogar auf 0,02°.

Wenn es sich nicht mehr um blosse Probeschmelzungen, sondern um ein praktisch verwendbares Thermometerglas handelt, so ist nicht ausschliesslich das Minimum der thermischen Nachwirkung entscheidend, sondern es kommen auch andere Eigenschaften des Glases in Betracht: seine Verarbeitungsfähigkeit an der Pfeife und vor der Glasbläserlampe, seine Beständigkeit im Gebrauch und seine Färbung.

Unter Berücksichtigung dieser Umstände sind die drei Glasarten der Gruppe C: 14<sup>III</sup>, 16<sup>III</sup>, 18<sup>III</sup>, das nächste Gesamtergebnis dieser umfangreichen Untersuchung in dem Sinne, dass sie gebrauchsfähige Thermometer lieferten, deren Depressionsfähigkeit nur noch etwa 0,05  $^{\circ}$  betrug.

Normal-Thermometerglas  ${\bf 16^{III}}$  und Borosilikat-Thermometerglas  ${\bf 59^{III}}$ . In die Praxis ist von den Glasarten der Gruppe C nur das mit der Marke  ${\bf 16^{III}}$  bezeichnete eingeführt. Es wird seit 1885 von der Jenaer Glashütte als "Normal-Thermometerglas" im grossen dargestellt.

Thermometer aus dem Glase 18<sup>III</sup> zeichneten sich, wie spätere Beobachtungen lehrten, dadurch aus, dass sie bis zu 50<sup>0</sup> sehr gut mit dem Luftthermometer übereinstimmten. Der Vorzug erschien gross genug, auch dieses Glas der Thermometrie dienstbar zu machen. Es gestattete jedoch nicht, an der Glasmacherpfeife die Hüttenoperationen vorzunehmen, die notwendig sind, um gute Röhren zu erzeugen;

beim Wiedererwärmen schieden sich feine Krystallnadeln aus und das Glas wurde unbrauchbar.

Das gab den Anlass, die vorläufig abgeschlossene Arbeit mit neuen Probeschmelzungen wieder aufzunehmen. Sie führten zu dem Borosilikatglas  $59^{\rm III}$ .

Ueber die bei dieser fortgesetzten Untersuchung gemachten Erfahrungen hat Schott eine kurze Mitteilung veröffentlicht<sup>1</sup>). Es ist darin nur noch die mit der Marke 63<sup>III</sup> bezeichnete Schmelzung zum Vergleiche herangezogen. Die chemische Zusammensetzung der beiden Gläser ist folgende:

	SiO <sub>2</sub>	$Na_2O$	$K_2O$	CaO	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	$B_2O_3$	$\mathrm{As}_2\mathrm{O}_5$	D
59 <sup>III</sup> 63 <sup>III</sup>	72 73,2	11 18,5		8,0	5	I 2		0,02 0

Für  $59^{\rm III}$  giebt Schott  $0.05~{}^0/{}_0$  Manganoxyd an; der kleine Betrag ist hier dem Kieselsäuregehalt zugezählt.

Die unter D gleich beigefügten Depressionen nach Erwärmung auf 100° sind an noch jungen Thermometern beobachtet und daher nicht als endgültig zu betrachten. Wiebe, der die thermometrische Prüfung der in Rede stehenden Gläser vorgenommen hatte, schätzte die nach hinreichendem Altern zu erwartende Depressionsfähigkeit für  $59^{\text{III}}$  auf  $0.03^{\circ}$  bis  $0.04^{\circ}$  und für  $63^{\text{III}}$  auf  $0.07^{\circ}$  bis  $0.09^{\circ}$ .

Das Borosilikat  $59^{\text{III}}$  hat also noch geringere thermische Nachwirkung als die Gläser der Gruppe C. Ausserdem hat es mit  $18^{\text{III}}$  die vorteilhafte Eigenschaft gemein, Quecksilberthermometer zu liefern, die bis  $50^{\circ}$  mit dem Luftthermometer sehr gut übereinstimmen. Es zeichnet sich endlich durch den kleinen Wert seines kubischen Ausdehnungskoefficienten:  $177 \cdot 10^{-7}$  aus. Daher werden Röhren aus dieser Glasart, neben solchen aus Normalthermometerglas, von der Jenaer Glashütte regelmässig hergestellt.

Resistenzglas. Eine in neuerer Zeit von Greiner und Friedrichs in Stützerbach eingeführte und in regelmässigem Betriebe hergestellte Glasart, deren Bezeichnung die Wiederstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse und schroffen Temperaturwechsel andeuten soll, hat auch als Thermometerglas Verwendung gefunden. In der physikalisch-technischen Reichsanstalt hat Fr. Grützmacher fünf Thermometer aus Resistenzglas auf ihre Depressionsfähigkeit geprüft<sup>2</sup>). Die nach einer Erwärmung von Zimmertemperatur auf 100 <sup>0</sup> beob-

I) Zeitschr. f. Instrumentenkunde II. 334. (1891.)

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenkunde 15. 261. (1895.)

achtete Erniedrigung des Eispunktes betrug 0,07° bis 0,10°. Eine Depression von ähnlichem Betrage, nämlich von 0,09°, wurde später an anderen Instrumenten aus derselben Glasart ermittelt. Die Thermometer waren sämtlich noch zu neu, um ihre volle Depressionsfähigkeit zeigen zu können. Die thermometrischen Eigenschaften des Rezistenzglases kommen nach Grützmachers Schätzung denen des von Tonnelot verwandten und als verre dur bezeichneten Glases ziemlich nahe. Es ist nach Angabe der Verfertiger ein ziemlich reines Natronglas.

Baryt-Borosilikatglas 122<sup>III</sup>. Bei der Besprechung des Einflusses der Spannung auf den Ausdehnungskoefficienten des Glases (Art. 98) sind die auffälligen Nachwirkungen erwähnt, die Pulfrich an gespannten Glascylindern beobachtet hat. Ganz frei von diesen Nachwirkungen erwies sich ein Cylinder aus dem alkalifreien Baryt-Borosilikat 121<sup>III</sup>, trotzdem er sich in stark gespanntem Zustande befand. In seinem Berichte über diese Beobachtungen hat Schott bereits die Erwartung ausgesprochen, dass diese Glasart Quecksilberthermometer mit nur noch sehr geringen Nullpunktsänderungen liefern würde 1). Es hat nächst dem Zinkborat 665 den kleinsten Ausdehnungskoefficienten, der bei Gläsern überhaupt gefunden ist.

Inzwischen wurde in Jena ein Glas erschmolzen, dessen chemische Zusammenzetzung der des Glases 121<sup>III</sup> sehr ähnlich ist; es erhielt die Marke 122<sup>III</sup>. An vier aus dieser neuen Glasart hergestellten Thermometern, die in der physikalisch-technischen Reichsanstalt untersucht wurden, beobachtete in der That Grützmacher<sup>2</sup>) nach dem Erwärmen auf 100<sup>0</sup> Depressionen von nur 0,01<sup>0</sup> bis 0,02<sup>0</sup>. Es muss bemerkt werden, dass das Baryt-Borosilikat wegen seiner grossen Härte schwer zu verarbeiten ist.

112. Vorläufige Charakteristik verschieden zusammengesetzter Thermometergläser. Um die Uebersicht zu erleichtern, sind die für Thermometer regelmässig oder probeweise benutzten Schmelzungen bis hierher fast ausschliesslich nach ihrer Depressionsgrösse beurteilt worden. Es erübrigt noch, das Gesamtverhalten der Thermometergläser, wie es sich aus den vergleichenden Beobachtungen von Wiebe ergeben hat, zu kennzeichnen.

Rückgang der Depression. Die an sich schon kleine Depression, die den Thermometern aus den Gläsern  $14^{\rm HI}$ ,  $16^{\rm HI}$ ,  $18^{\rm HI}$  der Gruppe

<sup>1)</sup> Verh. des Vereins z. Beförd. des Gewerbfleisses vom 4. April 1892.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk. 15, 262. (1895.)

C des vorhergehenden Artikels eigentümlich ist, wird so schnell wieder ausgeglichen, dass schon nach Verlauf von zwei bis drei Tagen derEispunkt seine ursprüngliche Höhe wieder erreicht hat.

Nahezu ebenso günstig verhielten sich die von Wiebe untersuchten französischen Thermometer.

Die englischen Thermometer hatten nach etwa einem Monat erst die Hälfte ihrer Depression wieder ausgeglichen.

Die aus Thüringer Glas in den siebziger Jahren angefertigten Thermometer brauchten durchschnitlich vier bis sechs Monate, um nach der Depression ihren Eispunkt wieder auf den früheren Stand zu bringen <sup>1</sup>).

Säkularer Anstieg. Die Beobachtungen über den langsamen Anstieg des Eispunktes bei ruhenden Thermometern haben gezeigt, dass diese Nachwirkungserscheinung in gewissem Zusammenhang mit der Depressionsfähigkeit steht. In der hier folgenden Tabelle über die Eispunktserhebung  $^2$ ) sind unter D die beobachteten Werte der Depression nach Erwärmung auf 100° vorausgeschickt.

Glasart	D						Ans	tieg	des	Eisp	unkte	es in	Tag	en:				
Glasart		4	2 I	42	49	66	88	135	160	175	200	242	285	317	447	570	1450	1600
16IH 18IH Franz. Gl. Engl. Gl. Thür. Gl. IV	0,05 <sup>0</sup> 0,05 0,05 0,07 0,18 0,36 0,08 0,08				_	0,04	0,04 —	0,12		_	0,04 0,07 - 0,25		0,04	_	56	   	   0,43	0,44
20HI XXII 17 <sup>III</sup> XXXI	0,17 1,05 1,06 1,03	0,05		0,22	0,12	0,33	0,16	0,53		0,25			0,43					

Im ganzen sind 12 Glasarten aufgeführt. Die ersten 3 bilden die Gruppe C des vorhergehenden Artikels, die letzten 6 die Gruppe A der Jenaer Probeschmelzungen.

Die Thermometer aus Thüringer Glas waren bei Beginn der Beobachtungen sechs bis sieben Monate alt; die übrigen waren kurz vorher neu angefertigt.

Die angegebenen Zahlen sind die auf hundertstel Grad abgerundeten Mittel aus Beobachtungen an je zwei oder mehr als zwei gleichzeitig untersuchten Thermometern. In der von Wiebe mit-

<sup>1)</sup> II. 1024.

<sup>2)</sup> II. 1023.

geteilten Tabelle sind die drei Gläser IV, VIII, 20<sup>III</sup> der Gruppe A nicht mit aufgeführt. Die für sie eingetragenen Zahlen gehen aus der von Wiebe nachträglich<sup>1</sup>) gemachten Bemerkung hervor, dass bei Thermometern aus 20<sup>III</sup> der Anstieg in 3,5 Monaten 0,13<sup>0</sup> betrug, während bei solchen aus IV und VIII der Eispunkt im Laufe eines Jahres nur um die Hälfte dieses Betrages gestiegen war.

Zusätzlich sei angegeben, dass der Eispunkt von Thermometern aus 63<sup>III</sup> im Verlaufe von sechs Wochen um 0,03 — 0,04<sup>0</sup> gestiegen war <sup>2</sup>).

Künstliches Altern. Schliesslich hat Wiebe auch noch das Verhalten der verschiedenen Glasarten bei dem im Art. 109 beschriebenen Prozess des sogenannten künstlichen Altmachens von Thermometern geprüft<sup>3</sup>). Durch Erhitzen auf 100° und möglichst langsame Abkühlung wurden die folgenden Ergebnisse gewonnen.

Glasart	D	Nach Erwärm- ung während	betrug der An- stieg des Eispunktes
14HI	0,05°	7 Stunden 7 ', 7 ', 8 ', 9 ', 8 ',	0,02 0
16HI	0,05		0,01
18HI	0,05		0,01
Französ, Glas	0,07		0,05
Engl. Glas	0,18		0,16
20HI	0,17		0,15

Bei einer Reihe noch junger Thermometer aus Thüringer Glas war der zeitige Eispunkt, nachdem die Instrumente 26 Stunden hindurch auf 100° erhitzt waren, um 0,26° gestiegen; ein dreitägiges Erwärmen auf dieselbe Temperatur hob den Eispunkt um 0,40°.

Ein zwölfstündiges Erhitzen auf 100° hob den Eispunkt eines Thermometers aus 59<sup>III</sup> um 0,06°. Ein zweites Thermometer aus demselben Glase, dessen Gefäss aber vor der Füllung mit Quecksilber einem sorgfältigen Kühlprozess, der sogenannten Feinkühlung, unterworfen war, zeigte bei gleicher Behandlung einen Anstieg, der sich auf nur 0,01 — 0,02° belief 4).

Erste Vergleichung mit dem Luftthermometer. Die Beobachtungen, bei denen die thermische Nachwirkung des Glases unmittelbar zum Ausdruck kommt, hat Wiebe noch durch eine vorläufige Vergleichung von Quecksilberthermometern aus verschiedenen Glasarten mit dem Luftthermometer vervollständigt <sup>5</sup>). Die dabei gefundenen

I) II. 1027.

<sup>2)</sup> Schott, Zeitschr. f. Instrumentenk. 11. 334. (1891.)

<sup>3)</sup> II. 1023.

<sup>4)</sup> Schott, Zeitschr. f. Instrumentenk. 11. 334. (1891.)

<sup>5)</sup> II. 1024.

Reduktionen, die hier wiedergegeben sind, sollen zunächst nur dazu dienen, ein Urteil über das Verhältnis der Thermometergläser zu einander möglich zu machen. Sie sind durch Vergleichung der Thermometer mit einem an das Luftthermometer angeschlossenen Normalthermometer gewonnen. Wie man sieht, stellt sich das Glas 18<sup>III</sup> am günstigsten, während Thüringer und englisches Glas sich am unvorteilhaftesten verhalten. Bemerkenswert sind die positiven Reduktionen bei den Thermometern aus englischem Glas, da es eine ganz ungewöhnliche Erscheinung ist, dsss ein Quecksilberthermometer zwischen o<sup>0</sup> und 100<sup>0</sup> niedrigere Angaben liefert als das Luftthermometer.

Tempe-	Reduktio	Reduktionen auf d. Angaben d. Lufttherm. für Thermom. aus							
ratur	14111	16111	18111	Thür. Gl.	Franz. Gl.	Engl. Gl.			
0 0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000			
10	- 0,01	0,01	+ 0,01	- 0,03	- 0,02	+ 0,03			
20	0,07	- 0,05	0,02	0,11	- 0,06	0,00			
30	0,08	0,07	- 0,02	0,12	- 0,05	+ 0,02			
40	0,04	0,05	+ 0,01	0,08	-0,02	+ 0,09			
50	+ 0,01			- 0,05		+0,14			

Die Zahlen unter Thüringer Glas sind Mittelwerte für Thermometer aus den gebräuchlichsten Thüringer Glasarten. Ueber den chemischen Charakter des französischen Glases (der Thermometer von Tonnelot) und des englischen Krystallglases gelten die im vorhergehenden Artikel gemachten Angaben.

Für Thermometer aus den beiden Gläsern 59<sup>III</sup> und 63<sup>III</sup> hat Schott die folgenden Reduktionen mitgeteilt <sup>1</sup>).

Tempe-		l. Angaben d. Lufttherm. hermom. aus
1000	$59^{III}$	63Ш
00	0,000	0,000
IO	— 0,01	0,06
20	o,o2	0,10
30	— o,o i	O, I I
40	0,01	O, I I
50	+ 0,02	— O,I 2

Da über die Art, wie diese Zahlen von Wiebe bestimmt wurden, nichts angegeben ist, so lässt sich nicht ermessen, ob sie mit den vorhergehenden vergleichbar sind.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk. 11. 334. (1891.)

Einblick in die Depressionserscheinung wird dadurch gewonnen, dass man die Lage des Eispunktes auf der Skala des Thermometers als Funktion der Temperatur bestimmt, auf die das Thermometer vor dem Eintauchen in das Eisbad erwärmt wurde. Für Instrumente aus Jenaer Normal-Thermometerglas hat A. Böttcher diese Arbeit ausgeführt 1). Es geschah dies bei Gelegenheit einer umfangreichen Vergleichung neuerer und älterer Normalthermometer der physikalischtechnischen Reichsanstalt. Die neueren, aus Jenaer Glas von R. Fuess hergestellt, trugen die Nummern 245, 246, 247; die älteren aus Thüringer Glas die Nummern 50 und 20. Beigefügt wurde noch ein Thermometer Nr. 1115 aus englischem Krystallglas. Die sechs Thermometer hatten vorher viele Wochen, Nr. 50 und 1115 sogar mehrere Monate, bei Zimmertemperatur geruht.

Die Vergleichungen erfolgten zwischen o<sup>0</sup> und 100<sup>0</sup>; soweit es anging, etwa von 5 zu 5 Grad. Hierbei wurden die Thermometer in den niederen Graden, d. h. unter 60<sup>0</sup>, etwa zwei Stunden hindurch auf konstanter Temperatur gehalten, in den höheren Graden etwa eine Stunde lang.

Unter 60° geschahen die Vergleichungen im Wasserbade. Eine Viertelstunde nach Steigerung der Temperatur des Bades um 5° fand eine erste Bestimmung der Eispunkte statt. Dann wurden die Thermometer in das Bad zurückgebracht und die Vergleichungen ausgeführt. Am Schlusse wiederholte man die Bestimmung der Eispunkte; ihre jetzige Lage galt als maximal deprimiert für die Temperatur des Bades.

Von 60° bis 100° geschahen die Vergleichungen in Dämpfen einheitlicher Flüssigkeiten. Hier begnügte man sich mit einmaliger Beobachtung der Eispunkte am Schlusse der Vergleichungen.

Die Beobachtungsergebnisse sind in den folgenden beiden Tabellen zusammengestellt, und zwar sind die an der Thermometerskala nach dem Erwärmen auf t Grad abgelesenen Eispunkte  $E_t$  in tausendstel Grad ausgedrückt. Neben jeder Beobachtungsreihe stehen die für  $E_t$  berechneten Werte.

Bei der Berechnung der Eispunkte für die drei Thermometer aus Jenaer Glas ist angenommen, dass die Depression proportional der Temperatur wachse. Die für  $E_t$  angegebenen Werte sind also aus der Gleichung:

$$E_t = E_5 - \frac{D}{9.5} (t - 5)$$
 . . (1.)

Zeitschr. f. Instrumentenkunde 8. 409. (1888.)
 Hovestadt, Jenaer Glas.

Werte von  $E_t$  für Thermometer aus Jenaer Normalglas.

	Nr. 245	Nr. 246	Nr. 247		
t	Beob. Be- rechn. Dif	Beob. Be- rechn. Diff.	Beob. Berrechn. Diff.		
5° 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 61 65 72,5 78 82 91,5 96 100	+ 48 + 48   64   44   45   42   42   42   42   42   4	64 64 0 60 60 0 58 57 + I 53 53 0 48 50 -2 46 46 0 43 42 + I 38 39 I 33 34 - I 26 31 - 5 22 26 - 4 19 22 - 3 16 19 -3 11 12 - I 7 9 -2	+ 57 + 57 0 55 5+ 1 53 51 + 2 51 49 + 2 51 46 5 46 43 + 3 43 40 + 3 38 37 + 1 32 34 - 2 34 31 + 3 26 29 - 3 24 25 - 1 18 23 5 18 19 - 1 10 15 - 5 13 13 0 11 8 + 3 8 5 + 3 3 3		

Werte von  $E_t$  für Thermometer aus Thüringer und englischem Glas.

	Nr. 50. Thüring. Gl.			Nr. 20. Thüring. Gl.			Nr. 1115. Engl. Gl.		
t	Beob.	Be- rechn. D	iff.	Beob.	Be- rechn.	Diff.	Beob.	Be- rechn.	Diff.
50 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 61 65 72.5 78 82 91,5 96	+ 526 523 521 517 514 507 501 490 473 459 428 427 407 386 361 352 313 292 238	454 + 439 + 404 + 375 - 351 + 285 + 285	2 6 7 10 5 5 5 11 8 3 11	- - 246   243   240   239   240   236   236   227   223   215   210   200   109   188   179   169   143	+ 246 245 244 243 240 238 235 231 225 216 209 203 193 184 177 160 151 143	O — 2 — 4 — 4 — 0 — 2 — 1 — 2 — 1 — 7 — 7 — 7 — 7 — 11 — 19 — 18 — 0	—110 125 130 135 135 145 150 158 170 195 210 213 240 265 278 335 375	— 110   112   115   120   126   133   142   152   163   176   190   209   222   246   271   288   332   354   375	0 — I3 — I3 — I5 — 9 — I2 — 8 + 5 + 6 — 5 — I + 9 + 3 + 3I + 23 + 54 + 19

oder aus:

$$E_t = E_{100} + \frac{D}{95} (100 - t)$$
 . . (2.)

berechnet, wenn

$$D = E_5 - E_{100}$$
 . . (3.)

die Depressionskonstante bezeichnet. Da die Beobachtungsfehler 0,005<sup>0</sup> erreichen können, so besteht zwischen Rechnung und Beobachtung eine gute Uebereinstimmung. Es ergiebt sich daraus, dass bei Thermometern aus Jenaer Normalglas die lineare Interpolation zur Berechnung der Eispunkte vollständig ausreicht, ein Umstand, der für thermometrische Arbeiten ungemein wichtig ist.

Ein Blick auf die für die Thermometer 50, 20, 1115 mitgeteilten Beobachtungsreihen lehrt, dass hier die lineare Interpolation auch nicht annähernd genügt. Nach dem Vorgange Pernets¹) hat Böttcher für die drei Instrumente die Eispunkte  $E_t$  unter der Voraussetzung berechnet, dass die Depression nach dem Erwärmen auf eine zwischen oʻ und 100° liegende Temperatur dem Quadrate dieser Temperatur proportional sei. Es bezeichne  $E_0$  die Standhöhe des Quecksilbers nach längerem Verweilen des Thermometers im Eisbade und  $D_0$  die darauf beobachtete Depressionskonstante; dann ist:

$$D_0 = E_0 - E_{100}, \dots (4.)$$

und nach Pernets Gesetz:

$$E_t = E_0 - D_0 \left(\frac{t}{100}\right)^2 \dots (5.)$$

Nun ist aber nach diesem Gesetze  $D_0$  von dem durch die Gleichung (3.) definierten D nur wenig verschieden, da man erhält:

$$D_0 = \left(1 + \frac{1}{400}\right)D.$$

Ebenso kommt der Unterschied zwischen  $E_{\rm 0}$  und  $E_{\rm 5}$  nicht in Betracht, da:

$$E_0 = E_5 + \frac{1}{400} \left( 1 + \frac{1}{400} \right) D$$

wird. Man kann daher bei der Berechnung der  $E_t$  nach (5.) auch  $E_5$  und D statt  $E_0$  und  $D_0$  benutzen.

Der grösste Fehler einer Beobachtung kann bei den Thermometern 50 und 20 zu 0,005° angenommen werden, bei 1115 dagegen, einem Stabthermometer, das nur eine Einteilung in halbe Grade besass, zu 0,020°. Demnach verlaufen, wie die zweite Tabelle zeigt, die berechneten Eispunkte bis zu 70° in befriedigendem Anschluss an die beobachteten.

<sup>1)</sup> Carls Repertorium 11, 294. (1875.)

Verschiedene Darstellung des Depressionsganges. Um den Eispunkt  $E_t$  durch eine allgemeingültige Formel als Funktion der zuvor erreichten Temperatur t wiederzugeben, wählt Böttcher<sup>1</sup>) die Darstellung:

$$E_t = E_{100} + a(100 - t) + b(100 - t)^2$$
 . . (6.)

Sie liefert für die Depression den zweigliederigen Ausdruck:

$$E_0 - E_t = (a + 200 b) t - b t^2$$
 . . . (7.)

Dass die Depression im allgemeinen durch einen Ausdruck dieser Art mit zwei Konstanten darzustellen ist, hat zuerst Thiesen gezeigt<sup>2</sup>).

Wenn die Konstante b sehr kleine Werte annimmt, so wird die Depression der Temperatur t annähernd proportional, wie es bei Thermometern aus Jenaer Normalglas der Fall ist. In der That erhielt Böttcher für die drei Thermometer 245, 246, 247 nach der Methode der kleinsten Quadrate:

$$a = 0,00055$$
 und  $b = 0,0000008$ .

Es kann aber auch, bei positivem a und negativem b, der Fall eintreten, dass der Faktor von t in der Gleichung (7.) sehr klein wird. Es ist dazu hinreichend und notwendig, dass die Formel (6.) die Beobachtungen befriedigend wiedergiebt mit einem Werte für b, der durch die Gleichung:

$$D_0 = -100^2 b$$

bestimmt ist. Man erhält dann, wie leicht ersichtlich, das Pernetsche Depressionsgesetz, wie es in der Gleichung (5.) ausgesprochen ist. Für Thermometer aus Thüringer und aus bleihaltigem englischen und französischen Glase scheint die angegebene Bedingung erfüllt zu sein.

Für Thermometer aus sogenanntem französischen Hartglas, wie es Tonnelot verwendet, hat Guillaume<sup>3</sup>) die Depressionsformel:

$$E_0 - E_t = 0,000 8886 t + 0,000 001 084 t^2$$

gefunden. Der geringe Wert des Koefficienten von  $t^2$  zeigt, dass auch bei diesem Glase die Eispunkte durch lineare Interpolation berechnet werden können. In der Höhe der Depressionskonstanten steht das Glas dem des Thermometers Nr. 20 fast gleich. Die Güte eines Thermometerglases kann also nicht nach dem Grade seiner Depressionsfähigkeit allein beurteilt werden.

I) l. c. 410.

<sup>2)</sup> Vgl. Winkelmanns Handb. d. Phys. II. 2. 29.

<sup>3)</sup> Trauvaux et mémoires du Bur. internat. des poids et mesures. Tome V.

Depressionen nach langer Ruhe im Eisbade. Ein Thermometer kann das wahre Maximum seiner Depressionsfähigkeit erst dann zeigen, wenn es hinreichend alt und ausserdem vor der Beobachtung so lange im Eisbade aufbewahrt worden ist, dass die von voraus gegangenen Erwärmungen herrührenden Depressionsreste vollständig verschwunden sind. Depressionsbestimmungen, bei denen diese Voraussetzungen wahrscheinlich erfüllt waren, sind von Thiesen, Scheel und Sell ausgeführt¹) an je vier Thermometern aus Jenaer Normalglas und Tonnelots verre dur, und in einer zweiten Beobachtungsreihe an je drei Thermometern aus Normalglas und dem Borosilikat 59<sup>III</sup>.

Normalglas 
$$16^{\text{III}}$$
:  $E_0 - E_t = 0.06484 \frac{t}{100} + 0.03104 \left(\frac{t}{100}\right)^2$   
Borosilikat  $59^{\text{III}}$ :  $E_0 - E_t = 0.04936 \frac{t}{100} - 0.01456 \left(\frac{t}{100}\right)^2$   
Verre dur:  $E_0 - E_t = 0.10036 \frac{t}{100} + 0.00928 \left(\frac{t}{100}\right)^2$ 

## Depression der Thermometer aus 16<sup>III</sup> in tausendstel Grad.

	Grad	0	I	2	3	4	5	6	7	8	9
-	0 10 20 30 40 50 60 70 80	0 7 14 22 31 40 50 61	1 8 15 23 32 41 51 62	1 8 16 24 33 42 52 63 74	2 9 17 25 34 43 53 64 75	3 10 17 26 35 44 54 65 76	3 10 18 27 35 45 55 66 78	4 11 19 27 36 46 56 67 79	5 12 20 28 37 47 57 68 80	5 13 21 29 38 48 58 69 81	6 13 21 30 39 49 60 71 82
	90	83 96	85	86	87	88	90	91	92	93	95

## Depression der Thermometer aus 59 III in tausendstel Grad.

Grad	0	I	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0	0	1	I	2	2	3	3	4	4
10	5	5	6	6	7	7	8	8	8	9
20	9	10	10	11	II	II	I 2	12	13	13
30	14	14	14	15	15	15	16	16	17	17
40	17	18	18	19	19	19	20	20	20	21
50	2 I	2 I	22	22	22	23	23	23	24	24
60	24	25	25	25	26	26	26	27	27	27
70	27	28	28	28	29	29	29	29	30	30
80	30	30	31	31	31	31	32	32	32	32
90	33	33	33	33	34	34	34	34	34	35
100	35		,	- 00	1			31		33

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk. 16. 58. (1896.)

Sämtliche Instrumente wurden mehrere Wochen hindurch im Eisbade aufbewahrt und dann längere Zeit auf 25°, 50°, 75°, 100° erwärmt.

Der hierbei ermittelte Depressionsgang wird durch die vorstehenden drei Gleichungen wiedergegeben.

Nach den beiden ersten hat Scheel die den Gleichungen folgenden zwei Tabellen berechnet<sup>1</sup>).

Unter Ausschluss von minder sicheren Beobachtungen werden für  $16^{\rm III}$  und verre~dur noch die folgenden abweichenden Gleichungen angegeben:

Normalglas 
$$E_0 - E_t = 0.0748 \frac{t}{100} + 0.0236 \left(\frac{t}{100}\right)^2$$
  
Verre dur  $E_0 - E_t = 0.1199 \frac{t}{100} - 0.0052 \left(\frac{t}{100}\right)^2$ .

Zusammenstellung. Um die Uebersicht zu erleichtern, folge hier eine Zusammenstellung der verschiedenen Darstellungen, die für den Depressionsgang der drei Glasarten: Normalglas 16<sup>III</sup>, Borosilikat 59<sup>III</sup> und *verre dur* im vorhergehenden angegeben sind, wobei die Gleichung:

$$E_0 - E_t = pt - qt^2$$

zu Grunde gelegt werden soll.

Normalglas 16<sup>III</sup>.

		p. 105	$q\cdot 10^5$	D
Böttcher		7 I	0,08	0,063.0
Thiesen,	Erste Form	64,84	0,3104	0,096
Scheel, Sell			0,236	0,098

Borosilikatglas 59<sup>III</sup>.

Thiesen, Scheel und Sell . 49,36 - 0,1456 0,035

Verre dur.

Unter D sind die für Erwärmung auf 100° berechneten Depressionen beigefügt, um die Unterschiede in den nach verschiedenen Formeln erhaltenen Werten hervortreten zu lassen. Es zeigt sich hier, dass die Depressionskonstante des Normalglases unter Umständen bis fast auf das Doppelte des ursprünglich ermittelten Betrages steigen kann.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk. 17. Beiblatt Nr. 13. 98. (1897.)

114. Thermische Nachwirkungskoefficienten. Wenn das bei null Grad gemessene Volumen  $v_0$  eines Körpers durch Erwärmen auf die Temperatur t übergeht in:

$$v = v_0 (1 + At + Bt^2),$$

so liefert diese Darstellung für das Intervall von null Grad bis t Grad den mittleren Ausdehnungskoefficienten A+Bt und für die Temperatur t den wahren Ausdehnungskoefficienten A+2Bt.

Wenn nun derselbe Körper nach dem Erwärmen auf die Temperatur t wieder bis zu null Grad abgekühlt wird und dann infolge von thermischer Nachwirkung das Volumen:

$$v' = v_0 \left( 1 + A't - B't^2 \right)$$

zeigt, so ergiebt sich in gleicher Weise der mittlere Nachwirkungskoefficient A' + B't und der wahre Nachwirkungskoefficient A' + 2B't.

Für eine Glasart lassen sich die beiden Konstanten A' und B' leicht berechnen, wenn der Depressionsgang der aus dem Glase hergestellten Quecksilberthermometer ermittelt und durch eine zweigliederige Formel als Funktion der Temperatur dargestellt ist.

Hat nämlich die Quecksilberfüllung eines solchen Thermometers bei null Grad das Volumen  $v_0$ , und ist  $\sigma$  der mittlere Nachwirkungskoefficient des Glases für Erwärmung bis zur Temperatur t, so ist  $v_0 \sigma t$  die absolute Volumvergrösserung des wieder auf null Grad abgekühlten Quecksilbergefässes. Ruft diese Vergrösserung die in Graden ausgedrückte Depression d hervor, so ist sie auch gleich gd, wenn g das bei null Grad gemessene Gradvolumen des Thermometers bezeichnet. Demnach ist:

$$v_0 \sigma t = g d$$
. . . (1.)

Bedeutet nun  $\beta$  den mittleren kubischen Ausdehnungskoefficienten des Thermometerglases im Intervall von o $^0$  bis 100 $^0$  und  $\gamma$  den mittleren Ausdehnungskoefficienten des Quecksilbers für dasselbe Intervall, so ist:

$$g = \frac{v_0 (\gamma - \beta)}{1 + 100 \beta}.$$

Um den Einfluss der thermischen Nachwirkung auf das Gradvolumen zu berücksichtigen, müsste man diesen Wert noch mit  $1+\sigma t$  multiplizieren, doch ist diese Korrektur ohne Belang. Wenn man den Wert von g in die Gleichung (1.) einsetzt, so erhält man:

$$\sigma t = \frac{\gamma - \beta}{1 + 100 \,\beta} \cdot d \quad . \quad . \quad (2.)$$

Benutzt man nun für  $\sigma$  und d die Darstellungen:

$$\sigma = A' + B't$$

$$d = p t + q t^2,$$

so wird:

$$A' = \frac{\gamma - \beta}{1 + 100 \beta} \cdot p$$

$$B' = \frac{\gamma - \beta}{1 + 100 \beta} \cdot q$$

$$(3.)$$

Wenn man mit Thiesen, Scheel und Sell¹)  $\gamma=18245\cdot 10^{-8}$  setzt, die Werte von  $\beta$  aus den im Art. 99 für die Skala des Quecksilberthermometers gemachten Angaben entnimmt und für  $\beta$  und q die am Schlusse des vorhergehenden Artikels nach Thiesen, Scheel und Sell an erster Stelle angegebenen Beträge wählt, so erhält man für die Konstanten A' und B' die in der folgenden Tabelle enthaltenen Werte.

Glasart		$A' \cdot 10^8$	B'. 108
Normalglas	$16^{\mathrm{III}}$	10,2	0,040
Borosilikat	59 <sup>III</sup>	8,1	-0,024
Verre dur.		15,9	0,015

Es ist von einigem Interesse, die mittleren thermischen Nachwirkungskoefficienten  $\sigma$  für die Erwärmung von o $^0$  bis 100 $^0$  mit den mittleren kubischen Ausdehnungskoefficienten  $\beta$  für dasselbe Temperaturintervall zu vergleichen, wie es in der folgenden Zusammenstellung geschehen ist, deren vierte Spalte  $\sigma$  in Prozenten von  $\beta$  ausdrückt:

Glasart	$\sigma \cdot \tau o^8$	$eta$ · 10 $^{ m s}$	$\frac{\sigma}{\beta}$ · 100
Normalglas 16H1	15,1	2424,7	0,6228
Borosilikat 59 <sup>III</sup>	5,7	1779,2	0,3204
Verre dur	17,4	2334,3	0,7454

Man wird in der Regel statt der Gleichung (2.) setzen dürfen:

$$\sigma t = (\gamma - \beta) d . . . (4.)$$

Auch genügt es, für  $\gamma$  den abgerundeten Wert 182·10<sup>-6</sup> zu benutzen und  $\beta$  gleich dem dreifachen linearen Ausdehnungskoefficienten des Glases zu setzen.

Für Normalthermometerglas liefern die Depressionsbestimmungen von Böttcher, die dem gewöhnlichen Gebrauche des Thermometers

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk. 16. 57. (1896.)

mehr entsprechen, wesentlich andere Ergebnisse, als sie hier mit Thiesen, Scheel und Sell berechnet sind. Setzt man nämlich:

$$\gamma = 182 \cdot 10^{-6}$$
 $\beta = 24 \cdot 10^{-6}$ 
 $\phi = 71 \cdot 10^{-5}$ 
 $q = -0.08 \cdot 10^{-5}$ 

so wird:

$$A' = 11,2 \cdot 10^{-8}$$
  
 $B' = -0,013 \cdot 10^{-8}$   
 $\sigma = 10 \cdot 10^{-8}$ 

und es beläuft sich  $\sigma$  auf 0,4 Prozent von  $\beta$ .

115. Siedethermometer und Depression. Aus gutem Thermometerglase hergestellte Siedethermometer gestatten, den Luftdruck mit geringer Mühe bis auf 0,25 mm genau zu bestimmen. Sie sind daher bequeme Messwerkzeuge für Höhenbestimmung bei Forschungsreisen. Dass sie als solche die verdiente Beachtung gefunden haben, geht aus einer Mitteilung von Wiebe hervor, wonach in der physikalisch-technischen Reichsanstalt während der ersten elf Monate ihres Bestehens 29 Siedethermometer abgefertigt wurden.

Für Instrumente dieser Art ist indessen der Ablauf der Depression während des Erhitzens auf eine konstante Temperatur von massgebender Bedeutung. Ihre Brauchbarkeit ist daher von der Natur des Thermometerglases abhängig. Aus Versuchen, die Wiebe im Auftrage der Reichsanstalt mitgeteilt hat 1), ergiebt sich, dass die Verwendung von Jenaer Normalglas oder eines diesem gleichwertigen Glases unerlässlich ist, da andernfalls in den Temperaturbestimmungen Unsicherheiten von mehr als 0,1° auftreten und somit die Druckmessungen um drei und mehr Millimeter fehlerhaft werden können.

Den Anlass zu diesen Versuchen gab folgende Beobachtung. Zwei aus gewöhnlichem Thüringer Glase verfertigte Siedethermometer, Nr. 42 und 43, zeigten bei Vergleichungen mit einem Normalthermometer am 7. September 1888 für 87° folgende Reduktionen:

Die beiden Thermometer wurden alsdann 15 Minuten lang auf 100° erhitzt, wobei sich eine Depression des Eispunktes um 0,43° und 0,45° ergab. Sie blieben nun bis zum 10. September in Zimmertemperaturen

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk. 8. 362. (1888.)

von 15 bis 200 und wurden an diesem Tage von neuem bei 870 verglichen. Dabei wurden die Reduktionen gefunden:

Der Unterschied gegen die am 7. September ermittelten Verbesserungen beträgt 0,13° und 0,15°.

Nach diesem auffallenden Ergebnis unternahm Wiebe eingehendere Versuche über den Gegenstand an einem Thermometer Nr. 125 aus Jenaer und einem Thermometer Nr. 31 aus Thüringer Glas.

Zunächst wurden beide Thermometer in längeren Beobachtungsreihen wiederholt bei 78,5° (in Alkoholdampf) verglichen; dann wurden sie eine halbe Stunde lang der Siedehitze des Wassers ausgesetzt und schliesslich wiederum in längeren Reihen bei 78,5° verglichen. Dazwischen fand mehrfache Bestimmung des Eispunktes statt. Die Ergebnisse sind in den folgenden beiden zusammengehörigen Tabellen verzeichnet; die erste enthält die Eispunktsbestimmungen, die zweite die Vergleichungen. Alle Beobachtungen sind mit Hilfe der Lupe gemacht und jede aufgeführte Zahl ist das Mittel aus vier Einzelablesungen.

1888	Eispunktsbestimmung	Nr. 125	Nr. 31
September 17.  " " " " " " September 18.	nach Ruhe bei 15°  ,, 7 Minuten in 78,5°  ,, 7 Minuten in 78,5°  ,, 64 ,, 78,5°  ,, 56 ,, 78,5°  ,, 32 ,, 100,2°  ,, 22 ,, 78,5°  ,, Ruhe bei 13°  ,, 48 Minuten in 87,7°	+ 0,071 0,038 0,035 0,033 0,031 0,018 0,028 0,060	+ 0,128 - 0,189 0,207 0,310 0,337 0,510 0,411 0,267 0,383

Aus der ersten Tabelle ist ersichtlich, dass beide Thermometer in vier Abschnitten im ganzen 134 Minuten lang in 78,5° erhitzt wurden. Bei dem Thermometer Nr. 125 aus Jenaer Glas ist dadurch der Eispunkt um 0,040° deprimiert worden, bei Nr. 31 aus Thüringer Glas um 0,465°. Die erste Erhitzung währt 7 Minuten; sie deprimiert Nr. 125 um 0,033° und Nr. 31 um 0,317°. Durch die weitere Erhitzung, die dann noch 127 Minuten währt, wird Nr. 125 nur noch um 0,007° deprimiert, dagegen Nr. 31 noch um 0,148°. Die Steigerung der Temperatur bis zum Siedepunkte des Wassers erhöht die Depression bei Nr. 125 auf 0,053° und bei Nr. 31 auf 0,638°.

Einen weiteren Einblick in das Verhalten der beiden Thermometer giebt die zweite Tabelle. Von den Eispunktsbestimmungen, die in der ersten Tabelle zusammengestellt sind, gingen sechs jedesmal dem Einbringen der Instrumente "in Alkoholdampf" voraus. Ausserdem wurde der Eispunkt ermittelt vor der Vergleichung in der Siedehitze des Wassers (100,2°) und am Schlusse der Beobachtungen vom 17. September, endlich für Nr. 31 auch noch nach den Vergleichungen am 18. September.

1888	Zeit	Nr. 125	Nr. 31	1888	Zeit	Nr. 125	Nr. 31
September 17.  "" "" "" "" "" "" "" "" "" "" "" "" "	11 h 33 m 36 39	In Alkol 78,466 ° 483 In Alko 493 In Alko 486 492 491 495 495 492 496 493 493 493 493	holdampf 78,648 ° 646 holdampf 592	September 17.  "" "" "" "" "" "" "" "" "" "" "" "" "	1 h 34 m 36 Vorübe 59 2 h 4 m 9 11 Verglei 3 h 26 m 33 35 39 40 44 47	78,492 ° 491 orgehend i 489 492 494 ichung in In Alko 469 481 486 488 487	78,491 " 491 n 79,5 ° 460 466 466 460 100,2 ° holdampf 334 347 356 369 374 385 holdampf 476 500
19 91	4	495 In Alko	509 holdampf	19	47	704	519

Nach der Vergleichung, die am 17. September 1<sup>h</sup> 36<sup>m</sup> stattfand, stieg die Temperatur infolge von Ueberdruck im Apparat auf 79,5<sup>0</sup>; nachdem der normale Druck wieder hergestellt war, wurden die Beobachtungen fortgesetzt.

Während der Vergleichungen war der Barometerstand nahezu unveränderlich, aber am 18. September um 3 mm höher als am vorhergehenden Tage.

Die Durchsicht der Zahlenreihen ergiebt für das Thermometer aus Jenaer Glas ein sehr günstiges Urteil. Wenn man von den ersten Beobachtungen, bei denen die Instrumente die Temperatur des Bades noch nicht völlig angenommen hatten, absieht, so stimmen seine Angaben sowohl während einer Vergleichsreihe als auch nach der Erwärmung auf 100,2° nahezu vollständig überein. Im Gegensatz hierzu zeigt das Thermometer aus Thüringer Glas eine allmähliche Depression seiner Angaben für die Temperatur des Alkoholdampfes. In den

ersten zwei Ablesungen tritt diese Depression hervor, obschon die Temperatur des Quecksilbers offenbar noch im Steigen begriffen ist, und bis zu der um 2<sup>h</sup> 11<sup>m</sup> vorgenommenen Ablesung hat sie den Betrag von 0,19 <sup>0</sup> erreicht. Nach der Erwärmung auf den Siedepunkt des Wassers endlich ist sie auf etwa 0,30 <sup>0</sup> gestiegen. Dieses ungünstige Verhalten giebt Wiebe Anlass zu der Mahnung, "von der Benutzung der Siedethermometer aus Thüringer Glas völlig abzusehen".

Seitdem Siedethermometer aus Jenaer Normalglas hergestellt worden sind, wurde vielfach hervorgehoben, dass diese Instrumente nun selbst für längere Reisen als vollständiger Ersatz der Quecksilberbarometer dienen können 1). In noch höherem Grade trifft das, wie Grützmacher bemerkt, für Siedethermometer aus dem Borosilikatglas 59<sup>III</sup> zu 2). Die Depression des Eispunktes bei den in Betracht kommenden Erwärmungen sei hier belanglos, ausserdem seien die Instrumente sehr dauerhaft, da sie sowohl Erschütterungen als auch schroffen Temperaturwechsel gut ertrügen. Sind die Thermometer aus gut gekühltem Glase angefertigt und der künstlichen Alterung unterworfen, so wird das Anbringen des Eispunktes überflüssig; dadurch wird es möglich, ihre Länge um einige Centimeter zu kürzen.

den Gang des säkularen Anstiegs bei Thermometern aus Jenaer Normalglas geben Beobachtungen von F. Allihn einigen Aufschluss 3). Es dienten dazu zwölf von der Firma Warmbrunn, Quilitz &. Co, angefertigte Instrumente mit Einteilung in zehntel Grad. Sie sind in der folgenden Tabelle mit ihren Nummern aufgeführt. Die daneben stehende Spalte giebt die erste Eispunktsbestimmung an, die kurz nach der Anfertigung vorgenommen wurde, d. h. an den erst einige Wochen alten Thermometern. Die Instrumente blieben dann bis zum Februar 1889 in Ruhe, worauf eine zweite Ermittelung des Eispunktes stattfand. Die dritte und letzte Beobachtung erfolgte nach Ablauf eines weiteren Jahres, im März 1890; hierbei blieben vier in der Zwischenzeit benutzte Thermometer unberücksichtigt. Die schliesslich erreichten Eispunkte liegen zwischen 0,04 und 0,090

I) Die einschlägigen Veröffentlichungen hat Fr. Grützmacher zusammengestellt. Zeitschr. f. Instrumentenk. 17. 200. (1897.)

<sup>2)</sup> I. c.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chemie. 28. 435 und 29. 381. (1889-1890.)

und schwanken demnach um 0,05°. Dem gegenüber beträgt der Unterschied im Gesamtanstieg während der Beobachtungszeit nur 0,01°.

	Eispunkte, bed	obachtet:		Gesamt-	
Nr.	kurz nach der Anfertigung	1889 Februar	1890 März	Anstieg	
106	1886 März 0,00 °	+ 0,030	+ 0,04 0	0,04 0	
108	,, ,, -0,01	0,02	0,04	0,03	
665	1886 August 0,01	0,03	0,05	0,04	
667	,, ,, 0,02	0,04	0,05	0,03	
668	,, ,, 0,02	0,05	0,06	0,04	
669	,, ,, 0,03	0,06			
670	1886 September 0,00	0,03	0,04	0,04	
671	1886 August + 0,05	0,09	0,09	0,04	
672	,, ,, 0,05	0,08	0,08	0,03	
673	,, ,, 0,03	0,07			
850	1888 Februar 0,00	0,03	_	_	
853	1888 Mai 0,00	0,04			

117. Wirkung hoher Temperaturen. Die durch andauerndes Erhitzen auf hohe Temperaturen hervorgerufene Eispunktserhebung von Quecksilberthermometern ist seit mehr als 50 Jahren vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. An dieser Stelle soll nur über Arbeiten aus neuerer Zeit berichtet werden, bei denen, neben anderen, auch Thermometer aus Jenaer Glasarten der Beobachtung unterworfen sind 1).

Aus den älteren Beobachtungen hatte sich ergeben, dass beim Erhitzen eines Thermometers auf eine konstante Temperatur sein Eispunkt anfangs rascher und dann immer langsamer steigt, also wahrscheinlich einer von der Temperatur abhängigen oberen Grenze zustrebt; ferner, dass dadurch seine Empfindlichkeit gegen spätere Erhitzung auf weniger hohe Temperaturen vermindert wird.

Wiebe hat die Beobachtungen von Person, Kopp und Crafts zusammengestellt<sup>2</sup>) und sie durch seine eigenen bestätigt und ergänzt. Die Versuche von Allihn stimmen mit denen von Wiebe gut überein. In der Arbeit von Schott werden über das erst später

<sup>1)</sup> Es kommen daher in Betracht: 1. H. F. Wiebe, Ueber die Standänderungen der Quecksilberthermometer nach Erhitzung auf höhere Temperaturen. Zeitschr. f. Instrumentenkunde 8. 373. (1888.) 2. Derselbe, Ueber die Verwendung der Quecksilberthermometer in hohen Temperaturen. Zeitschr. f. Instrumentenkunde 10. 207. (1890.) 3. F. Allihn, Ueber das Ansteigen des Eispunktes bei Quecksilberthermometern aus Jenaischem Normalglas. Zeitschr. f. analytische Chemie 28. 435. (1890.) 4. O. Schott, Studium einiger physikalischen Eigenschaften von Gläsern und über ein neues wertvolles Glas für die Thermometrie. Zeitschr. f. Instrumentenkunde 11. 330. (1891.) Sie sind in diesem Artikel unter den Bezeichnungen: Wiebe I., Wiebe II., Allihn, Schott angeführt.

<sup>2)</sup> Wiebe I. 374.

dargestellte Borosilikat-Thermometerglas Mitteilungen gemacht und ausserdem Versuche beschrieben, die geeignet sind, auf die Ursache der Eispunktserhebung beim Erhitzen des Thermometers Licht zu werfen.

Grösse und Gang der Eispunktserhebung bei verschiedenen Thermometergläsern. Ueber seine in den Jahren 1877 bis 1881 ausschliesslich an Thermometern aus Thüringer Glas angestellten Beobachtungen hat Wiebe einen kurzen Bericht veröffentlicht 1), aus dem hier ein Punkt hervorgehoben werden soll. Zwei etwa neun Monate alte Stabthermometer wurden nach und nach immer höheren Temperaturen bis zu 300° ausgesetzt Die Erwärmung dauerte jedesmal nur einige Minuten, worauf dann die Eispunktsbestimmung erfolgte. Bei diesem Verfahren ergaben sich bis zu 2500 immer noch Depressionen. Als aber die beiden Thermometer fünf Minuten hindurch auf 3000 erwärmt worden waren, zeigten sich die durch die vorausgegangene Erwärmung auf 250 0 um 0,5 0 und 0,6 0 deprimierten Eispunkte nunmehr um 0,1 0 gehoben. Aehnliche Beobachtungen über die Temperatur, bei der das nur kurze Zeit erwärmte Thermometer von der Depression zum Anstieg übergeht, sind, wie es scheint, in grösserem Umfange nicht angestellt.

Die Grösse des Anstiegs bei Thermometergläsern von verschiedener Zusammensetzung hat Wiebe durch eine Reihe von vergleichenden Beobachtungen ermittelt. Thermometer aus den Jenaer Glasarten 14<sup>III</sup>, 16<sup>III</sup>, 17<sup>III</sup>, 18<sup>III</sup>, 20<sup>III</sup>, sowie aus englischem Krystallglas ²), die sämtlich mehrere Monate alt und vorher nur mässigen Temperaturen ausgesetzt waren, wurden gemeinsam mehrfach andauernden Erhitzungen auf 300 unterworfen. Die dadurch hervorgerufenen Eispunktserhebungen sind hier zusammengestellt ³).

			Gesamtanstieg des Eispunktes						
Datum		Gesamtdauer der Erhitzung		18111	14111	10III	20111	Engl. Glas	17 <sup>HI</sup>
1885 Nover	13. 14.	$\frac{6^{1}/_{2}}{10^{1}_{-4}}$	22	0,31	0,30 ° 0,61 0,94	0,63	0,57 1,88	1,04	0,60° 1,57 3,07 3,60
,, ,,		13 <sup>1</sup> 4	**	0,80	1,09	1,24	2,4	3,63	4,8

Um eine bessere Uebersicht zu gewinnen, bezieht Wiebe die Anstiege für gleiche Zeiträume jedesmal auf den des Thermometers aus

<sup>1)</sup> Wiebe I. 375.

<sup>2)</sup> Die chemische Zusammensetzung der Gläser ist im Art. 111 gekennzeichnet.

<sup>3)</sup> Wiebe I. 377.

18<sup>III</sup> als Einheit. Die dabei für ein und dasselbe Thermometer erhaltenen Verhältniszahlen weichen nicht sehr von einander ab. Bildet man nun für jedes Thermometer das Mittel aus den Verhältniszahlen, so erhält man als Mass für die Grösse des Anstiegs die in der letzten Zeile der Tabelle angegebenen mittleren Verhältniszahlen.

Einen Vergleich zwischen Jenaer Normalglas und Thüringer Thermometerglas ermöglichen die folgenden Beobachtungen <sup>1</sup>). Die für 16<sup>III</sup> mitgeteilten Zahlen sind Mittelwerte aus einigen im Juli 1888

Gesamtdauer der Erhitzung	Gesamtans 16III	Verhältnis	
8 Stunden	1,510	4,620	1:3,1
13 ,,	1,89	6,56	1:3,5
16 ,,	2,21	7,30	1:3,3

angestellten Versuchen mit zwei neuen Thermometern, die für Thüringer Glas sind aus Beobachtungen, die sich ebenfalls auf neue Thermometer beziehen, interpoliert. Die Temperatur, auf die erhitzt wurde, betrug  $360-370^{\circ}$ . Die letzte Spalte zeigt, dass das Jenaer Normalglas sich mehr als dreimal so günstig verhält, als das Thüringer Thermometerglas.

Schliesslich macht Wiebe noch ausführliche Mitteilungen über das Verhalten von drei Thermometern, die im Art. 111 bereits unter den Bezeichnungen  $F_1$ ,  $F_3$ ,  $F_4$  eingeführt sind.  $F_1$  ist aus deutschem Kaliglas hergestellt, wie es bis gegen die Mitte dieses Jahrhunderts zu Thermometern verarbeitet wurde;  $F_3$  und  $F_4$  sind aus Thüringer Glas angefertigt. Aus Wiebes Tabelle ergiebt sich, dass:

zeigte.

Anstatt, wie üblich, in einem flüssigen Bade, hat Allihn bei seinen Versuchen die Thermometer im Sandbade erhitzt. Es sollte dadurch der Einfluss vermieden werden, "den möglicherweise die Flüssigkeit des Bades bei der andauernden hohen Erhitzung auf das Glas ausüben könnte". Die Anordnung der Versuche gestattete, die Temperatur in der Nähe von 300° mit Schwenkungen bis zu 10° konstant zu erhalten. Als mittlere Temperatur des Sandbades nimmt Allihn 290° an. Zu den Versuchen wurden zwei von Warmbrunn,

<sup>1)</sup> Wiebe I. 378.

Quilitz & Co. angefertigte Thermometer aus Jenaer Normalglas und ein Thermometer aus Thüringer Glas gewählt. Die beiden ersten waren unbenutzte, etwa eine Woche alte, mit Stickstoff gefüllte Stabthermometer, vom Eispunkt bis zu 360° in ganze Grade¹) geteilt; das dritte war ein unbenutztes, ungefähr fünf Wochen altes Stabthermometer von derselben Form und Teilung, aber ohne Stickstofffüllung. Der Eispunkt wurde in der Regel 24 Stunden nach beendigter Erhitzung bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle enthalten; vor Beginn der ersten Erhitzung zeigten alle drei Thermometer den Eispunkt beim Nullpunkte der Teilung.

Dauer der einzelnen	Lage der Eispunkte				
Erhitzungen	Jenaer N	Thüring. Glas			
5 Stunden	+ 1,00	+ 1,00	+ 2,10		
5 ,,	1,3	1,5	2,7		
5 +,	1,5	1,7	3,1		
5 ,,	1,6	1,8	3,4 3,6		
5 ,,	1,7	1,9	3,6		
5 ,,	1,8	2,0	3,7		
25 ,,	2,0	2,2	4,2		

Nach den vorher mitgeteilten Versuchen von Wiebe wurde an einem Thermometer aus  $16^{\rm III}$  eine Eispunktserhebung von  $1,57^{\rm 0}$  beobachtet, nachdem  $19^{\rm 1}/_{\rm 4}$  Stunden hindurch auf  $300^{\rm 0}$  erhitzt war; Allihn findet nach 20 stündigem Erhitzen auf dieselbe Temperatur einen Anstieg von  $1,6^{\rm 0}$  und  $1,8^{\rm 0}$ . Die beiden Beobachtungen stimmen gut überein.

Das Thermometer aus Thüringer Glas zeigt in Allihns Versuchen durchweg fast doppelt so grossen Anstieg als die beiden Thermometer aus Jenaer Glas.

Später hat Wiebe die Versuche auf noch höhere Temperaturen, bis zu 500°, ausgedehnt²). Gewöhnlich werden Quecksilberthermometer nur bis zu etwa 300° benutzt, weil bei höheren Temperaturen das Quecksilber in luftleeren Kapillarröhren ins Sieden gerät. Man kann jedoch das Sieden verhindern, indem man den Raum über dem Quecksilber mit Stickstoff oder einem andern gegen Quecksilber indifferenten Gase³) füllt. Wenn die Füllung bei 20° und unter Atmosphärendruck vorgenommen ist, die Skala bis zu n Grad reicht, und darüber noch ein Raum von r Grad liegt, so erhöht das auf

<sup>1)</sup> Allihn 3; die Angabe ist vermutlich ein Druckfehler statt zehntel Grade.

<sup>2)</sup> Wiebe II.

<sup>3)</sup> Neuerdings wird gewöhnlich Kohlensäure benutzt.

n Grad gestiegene Quecksilber durch Volumverminderung allein den Gasdruck auf:

$$\frac{n-20}{r}+1$$

Atmosphären. Dazu kommt dann noch die Zunahme des Druckes durch Temperaturerhöhung.

Bei den Versuchen von Wiebe wurden fünf Thermometer aus Jenaer Normalglas benutzt, die mit den Nummern 279, 281, 282, 283, 284 bezeichnet sind. Sie hatten die Form von Einschlussthermometern, bei denen das Ende der Kapillare in eine Erweiterung auslief, und waren mit Stickstoff gefüllt, der das Sieden des Quecksilbers bei  $450^{\circ}$  verhindern sollte. Da hierzu ein Druck von mehr als 4.5 Atmosphären erforderlich ist, so ergiebt sich der Wert von r aus:

$$\frac{450 - 20}{r} + 1 = 4.5.$$

Die Erweiterung ist demnach so zu bemessen, dass r=123 wird. Das Thermometer 281 war mit Eispunkt versehen, während bei den vier übrigen die Teilung etwas unterhalb  $100^{0}$  anfing.

Die Untersuchung begann damit, dass man die beiden Thermometer 281 und 282 nach und nach höheren Temperaturen, bis zu 475°, aber jedesmal nur für kurze Zeit aussetzte. Bei dieser Behandlung zeigten sie das folgende Verhalten:

					Nr. 28 Lage d. I		Nr. 282 Lage d. k Siedep	orr.
Vor	der	Erhitzur	g		0,0	0	100,0	)
Nach	1 5	Minuten	in	1000	0,0			
,,,	5	,,	,,	200	0,0		~	
,,	5	,,	22	300	0,1			
٠,	5	٠,	2.2	400	+ 0,9		100,5	
22	5	,,	,,	450			103,2	
,,	15	,,	,,	475	+ 9,0		109,5	

Zum Verständnis dieser Angaben ist zu bemerken, dass das Thermometer Nr. 281 am Tage vorher auf 2110 erhitzt worden war, weshalb bis zu 2000 keine Depression eintritt. Erst die Erwärmung auf 3000 senkt den Eispunkt um einen weiteren und erheblichen Betrag. Bei 4000 wird die Depression durch einen starken Anstieg überdeckt. Dieser Uebergang von Depression zu Anstieg trat an Thermometern aus Thüringer Glas, wie oben (S. 286) aus älteren Beobachtungen von Wiebe mitgeteilt ist, schon bei 3000 ein.

Bei weiteren Erhitzungen der beiden Thermometer auf 420 bis 460° hoben sich Eispunkt und Siedepunkt noch weiter, jedoch in abnehmendem Masse, wie folgende Beobachtungen zeigen:

				Nr. 281. Lage d. Eisp.	Nr. 282. Lage d. korr. Siedep.
Nach I	Stunde	in	4200	11,10	I I 2,0 0
,, 3/4	2.5	22	460	15,8	116,2
,, I 1/4	19		460	19,9	120,2
,, I <sup>1</sup> /4	15	٠,	420	20,3	120,8
,, I 3/	11	- 1	420	20,7	121,1

Die andern drei Thermometer wurden ähnlich behandelt und zeigten schliesslich die folgenden Siedepunkte:

Diese drei Instrumente wurden hiernach vier Stunden lang in geschmolzenem Bleichlorid auf etwa 500° erhitzt. Dabei trat eine erhebliche Depression der Siedepunkte ein, die später bei Erhitzungen auf 450° nicht wieder verschwand und daher als Folge eingetretener Erweichung des unter starkem Innendruck stehenden Thermometerglases anzusehen ist. Die deprimierten Siedepunkte hatten folgende Lage:

Bei der vorläufigen thermometrischen Prüfung des Borosilikates 59<sup>III</sup> hat Wiebe auch zwei Instrumente aus dieser Glasart einer dreissigstündigen Erhitzung auf 300° unterworfen¹). Das eine war in gewöhnlicher Weise behandelt, während das Glasgefäss des anderen vor der Füllung mit Quecksilber sogenannte Feinkühlung erfahren hatte. Der Eispunkt des ersten wurde um 3,9° gehoben, der des zweiten dagegen nur um 0,1 bis 0,2°.

Weiter gehende Erhitzungen hat Schott selbst mit Thermometern aus diesem Glase vorgenommen<sup>2</sup>). Die dazu gebrauchten Instrumente trugen am oberen Ende der Kapillare eine Erweiterung von annähernd gleicher Grösse wie das Quecksilbergefäss; das Aufsteigen des Quecksilbers in der Kapillarröhre konnte also nur geringe Druckänderungen in der Gasfüllung hervorrufen. Diese bestand aus Stickstoff, der unter einem Druck von 10 Atmosphären eingepresst

<sup>1)</sup> Schott 334.

<sup>2)</sup> Schott 332.

war. Zwei Thermometer dieser Art wurden zwei bis drei Tage hindurch auf etwa 470 bis 477° erhitzt, demnächst im Verlaufe von neun Tagen im Thermoregulator auf 360° und dann auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt. Durch diese Behandlung war die Standhöhe des Quecksilbers um etwa 13 bis 15° gestiegen. Der Gasdruck im Thermometergefäss hatte hierbei eine Höhe von 27 bis 28 Atmosphären erreicht.

Schliesslich hatt Schott auch ein Thermometer der beschriebenen Art bis zum Erweichen des Glases erhitzt. Zur Temperaturmessung diente dabei ein Jollysches Gasthermometer, dessen Glaskugel ebenfalls aus 59<sup>HI</sup> hergestellt und mit Wasserstoff gefüllt war. Die Glaskugel und das Thermometer wurden in einem rings geschlossenen Eisenblechcylinder erhitzt, aus dem nur ein Teil der Kapillare und die obere Erweiterung des Thermometers hervorragte. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis die Quecksilbersäule im Luftthermometer trotz steigender Temperatur zu sinken begann, also eine Erweichung der Glaskugel eingetreten war. Die erreichte Temperatur berechnete sich zu 596° oder zu 667°, je nachdem das ursprüngliche oder das durch Aufblähen vergrösserte Volumen der Kugel zu Grunde gelegt wurde.

Hiernach hatte, etwa eine halbe Stunde lang, eine mittlere Temperatur von 640° geherrscht. Das Glasgefäss des Quecksilberthermometers hatte dabei unter einem Innendruck von 10 bis 15 Atmosphären gestanden, und sein Volumen hatte sich um etwa 10 Prozent vergrössert.

Noch sind hier zum Schluss einige Versuche zu erwähnen, die Grützmacher mit zwei hochgradigen Thermometern aus dem alkalifreien Baryt-Borosilikatglas 122<sup>III</sup> ausgeführt hat <sup>1</sup>). Die Instrumente wurden auf 300 bis 350<sup>0</sup> erhitzt, wobei sich die folgenden Anstiege der Eispunkte zeigten:

Hiernach verhält sich das Baryt-Borosilikat noch günstiger als das Borosilikat  $59^{\rm HI}$ .

Beständigkeit des gehobenen Eispunktes. Unter den sechs Thermometern, die, wie oben angegeben ist, von Wiebe im November 1885 an fünf Tagen im ganzen 19<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Stunden hindurch auf 300<sup>0</sup> erhitzt wurden, befand sich auch ein Instrument aus Jenaer Normalglas.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk. 15. 262. (1895.)

Ueber dieses Thermometer hat Wiebe noch weitere Mitteilungen gemacht<sup>-1</sup>). Am 10. November, also vor dem Beginn der Erwärmungen, lag sein Eispunkt bei + 0,11°; am 24. November, also nachdem im ganzen 19 $^{1}/_{4}$  Stunden hindurch auf 300° erwärmt war, bei + 1,68°. Der Anstieg belief sich demnach, wie in der früheren Tabelle (S. 286) angegeben ist, auf 1,57°.

Das Thermometer blieb hiernach in Ruhe bis zum 23. Februar 1886, an welchem Tage der Eispunkt bei + 1,73° gefunden wurde. Nach weiterer Ruhe von etwa anderthalb Jahren fand sich der Eispunkt bei + 1,75°. Nun wurde das Instrument mehrfach andauernden Erhitzungen auf 260° ausgesetzt und zeigte dabei eine geringe, schliesslich unerheblich werdende Eispunktserhebung:

								Eispunkt
1888	Juli	14,	nach	$4^{1/2}$	Stunden	in	260°,	+ 1,800
**	27	18,	,,	5	37	9 7	9 7	1,83
11	,,,	19,	19	4	,,	12	,,	1,85
11	September	4,	7 2	4	,,	7.7	7 7	1,86.

Es geht daraus hervor, dass schon eine etwa 19stündige Erwärmung auf 300° die Eispunktserhebung in Temperaturen bis zu 260° auf kleine Beträge herabsetzt. "Für chemische Thermometer aus Jenaer Normalglas dürfte" also "in den meisten Fällen eine etwa 24stündige Erhitzung auf 300° vor Herstellung der Skala ausreichen, um die beim Gebrauch eintretenden Eispunktserhebungen auf unerhebliche Grössen einzuschränken."

Weitere Versuche über die Beständigkeit des gehobenen Eispunktes hat Wiebe bei noch höheren Temperaturen mit den drei Thermometern aus Jenaer Normalglas angestellt, die schon oben mit ihren Nummern 279, 283, 284 angeführt sind?). Die durch Erweichen des Glases hervorgerufene Depression beim Erhitzen auf 500° hatte die Siedepunkte dieser drei Instrumente, wie früher angegeben, auf: 101,0°, 104,6°, 106,2° gebracht. Nachträgliche Erhitzungen bis zu Temperaturen zwischen 400 und 450° hatten zwar wieder Erhebungen der Siedepunkte zur Folge, doch fiel der Anstieg des Quecksilberstandes jetzt bedeutend kleiner aus als vor dem Erhitzen auf 500°. Schliesslich wurden durch Erwärmen auf 400 bis 450° Aenderungen der Siedepunkte nicht mehr hervorgerufen. Die Belege sind in der folgenden Zusammenstellung enthalten, in der Versuche aus dem Jahre 1889 wiedergegeben sind. Die Erhitzungen fanden in einer Mischung

<sup>1)</sup> Wiebe I. 377.

<sup>2)</sup> Wiebe II. 209.

aus gleichen Teilen Kali- und Natronsalpeter statt, die in einem emaillierten Gefässe geschmolzen wurde.

Datum	Behandlung der drei	Lage d. korrig. Siedepunkte.			
Datum	Thermometer.	Nr. 279 Nr. 283	Nr. 284		
Juli 12	Nach 4 Stunden in 500°	101,00 104,60	106,20		
,, 15	,, 9 ,, ., 450	103,2 105,9	108,1		
,, 20	,, 18 ,, ,, 450	104,4 106,7	108,9		
,, 22	,, 5 ,, ,, 450	104,4 106,6	109,1		
,, 23	,, 4 ,, ,, 400	104,5	109,1		
,, 25	,, 12 ,, ,, 420	104,4	109,0		
Septemb. 4	,, 41 Tagen Ruhe	104,4 —	108,9		
,, 6	,, 8 Stunden in 450	104,4 —	109,1		

Aus diesen Ergebnissen schliesst Wiebe, dass man mit Stickstoff gefüllte Quecksilberthermometer aus Jenaer Normalglas unbedenklich zu Temperaturmessungen bis 450° benutzen könne, wenn sie vorher durch andauernde Erhitzungen gegen Standänderungen geschützt sind.

Da das Borosilikatglas 59<sup>III</sup> erst bei noch höherer Temperatur erweicht, so reicht die Anwendbarkeit von Thermometern aus diesem Glase weiter als die der Normalglasthermometer.

Schott hat eine mündliche Mitteilung von Czapski wiedergegeben<sup>1</sup>), wonach der Pariser Thermometerfabrikant Baudin seine hochgradigen Instrumente gegen Standänderungen beim Gebrauche dadurch schützt, dass er sie acht Tage lang in siedendem Schwefel erhitzt. Da der Siedepunkt des Schwefels bei 448° liegt, so ist die Wirksamkeit dieser Behandlung nicht zu bezweifeln.

Im übrigen empfiehlt Schott, anstatt des einfachen Erhitzens mit mehr oder weniger verzögerter Abkühlung, eine sorgfältige Feinkühlung des noch nicht mit Quecksilber gefüllten Glasbehälters, wie er sie mit Erfolg auf Thermometer aus 59<sup>III</sup> angewandt hat<sup>2</sup>).

An Thermometern, die nach einer Standerhöhung durch Erhitzen in Ruhe blieben, ist bald Anstieg, bald Depression und auch ein unveränderlicher Quecksilberstand beobachtet worden. Das in diesem Abschnitte zuerst erwähnte Thermometer aus Normalglas hob seinen Eispunkt während einer Ruhezeit von drei Monaten um 0,05°; das mit Nr. 279 bezeichnete änderte seinen Siedepunkt in einer Ruhepause von 41 Tagen nicht, wogegen das die Nr. 284 tragende in derselben Zeit eine Siedepunktsdepression von 0,1° erfuhr.

Bei seinen Beobachtungen über die Abhängigkeit der Elasticität des Glases von der Temperatur hat Winkelmann zwei hochgradige

<sup>1)</sup> Schott 335.

<sup>2)</sup> Vgl. Seite 290.

Thermometer aus Borosilikatglas benutzt<sup>1</sup>), die mit Nr. 4144 und 4142 bezeichnet waren. An diesen beiden Instrumenten wurden folgende Eispunktslagen gefunden <sup>2</sup>).

			Lage des	Eispunktes
	Datum		Nr. 4142	Nr. 4144
1893	August	18	+ 0,3 0	+ 1,20
1895	Mai	16	3,6	
,,	Dezember	20	4,6	5,0
1896	Oktober	22	4,0	4,4.

Die Ruhe nach dem Gebrauch in hohen Temperaturen begann für beide Thermometer mit dem 24. Januar 1896; nachdem sie neun Monate gewährt hat, zeigen beide eine Senkung des vorher gestiegenen Eispunktes um 0,6°.

Eispunktserhebung und Depressionskonstante. Um Thermometer aus verschiedenen Glasarten in Bezug auf die Höhe der durch Erwärmung hervorgerufenen Eispunktserhebung mit einander vergleichen zu können, hat Wiebe für die sechs im November 1885 untersuchten Thermometer sogenannte mittlere Verhältniszahlen gebildet, die oben mitgeteilt sind  $^3$ ). Die Zusammenstellung dieser relativen Masszahlen A mit den an denselben Thermometern beobachteten Werten der Depressionskonstanten D ergiebt folgendes:

Glas	A	D
18 <sub>111</sub>	Ι,Ο	0,04 0
14 <sup>HI</sup>	1,6	0,06
1 Q <sub>111</sub>	1,7	0,06
20 <sup>III</sup>	2,4	0,20
Englisch. Glas	3,2	0,27
17111	4,8	1,05.

Die sechs Glasarten ordnen sich also nach Anstieg und Depression in gleicher Reihenfolge<sup>4</sup>).

Auch die schon früher unter den Bezeichnungen  $F_1$ ,  $F_3$ ,  $F_4$  eingeführten Thermometer  $^5$ ) bestätigen diese Regel, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist  $^6$ ).

<sup>1)</sup> Vgl. Seite 166.

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 61. 141. (1897.)

<sup>3)</sup> Vgl. Seite 286.

<sup>4)</sup> Wiebe I. 377.

<sup>5)</sup> Vgl. Seite 265.

<sup>6)</sup> Wiebe I. 378.

						Anstieg	D
$F_1 \\ F_3 \\ F_4$	nach	38 32 38	Stunden	9.9	260 <sup>0</sup> 260 260	0,73 ° 1,37 2,15	0,15° 0,38 0,65

Vorübergehende Abnahme der Depressionsfähigkeit. Die schon mehrfach erwähnten drei Thermometer  $F_1$ ,  $F_3$ ,  $F_4$ , von denen das erste aus älterem deutschen Kaliglas, die beiden anderen aus Thüringer Glas angefertigt waren, hat Wiebe in der Zeit vom 21. März 1881 bis zum 24. September 1888 mehrfachen Erwärmungen auf 260° und vielfachen Eispunktsbestimmungen unterworfen. Aus der Tabelle, in der die dabei gemachten Beobachtungen zusammengestellt sind¹), ist hier ein Auszug wiedergegeben, der die Geschichte des Thermometers  $F_4$  in der Zeit vom 21. März 1881 bis zum 31. August 1888 enthält. Im Mai 1883 wurde das Thermometer, ebenso wie  $F_1$  und  $F_3$ , geöffnet und nachdem von der Kapillarröhre eine Probe zur chemischen Analyse abgenommen war, ausgekocht und wieder zugeschmolzen.

Datum	Behandlung des Thermometers	Eispunkt	D
1881 März 21	Seit mehreren Monaten in Ruhe	+ 0,21°	
	1/2 Stunde in 100 °	0,44	0,65
1883 Mai	Geöffnet,ausgekocht,zugeschmolzen		
,, Sept. 19	Seit 2 Monaten in Ruhe	+ 5,22	
	1/2 Stunde in 100 °	+4,66	0,56
1884 Febr. 26	Seit 5 Monaten in Ruhe	+ 5,34	
	$\frac{1}{2}$ Stunde in 100°	+ 4.74	0,60
,, ,, 27	$6^{1}/_{2}$ Stunde in 250°		
,, 29	Seit 2 Tagen in Ruhe	+ 6,29	
1885 Juli 21	Seit 17 Monaten in Ruhe	+ 6,61	
,, ,, 22	1/2 Stunde in 1000	+ 6,00	0,61
1888 Juli 13	Seit 3 Jahren in Ruhe	+ 6,74	
, ,	1/2 Stunde in 100°	+6,08	0,66
	3 Stunden in 260°		
,, ,, 14	3 Stunden in 260°		
,, ,, 17	Seit 3 Tagen in Ruhe	+ 6,58	
., ,, 17/20	1 0		
., ., 21	Seit I Tage in Ruhe		
,, Aug. 31	Seit I Monat in Ruhe		
,,	<sup>1</sup> / <sub>2</sub> Stunde in 100 <sup>0</sup>		0,42
	12		

Die letzte Spalte giebt die nach jedesmal halbstündigem Erwärmen auf 100° beobachtete Depression an. Man erkennt hier deutlich den Einfluss vorhergegangener Erhitzung auf die Grösse der Depressionskonstanten. Am 19. September 1883, kurz nach dem Auskochen, ebenso am 31. August 1888, kurz nach längerem Erhitzen auf 260°, zeigt sich die Depressionsfähigkeit bedeutend ver-

<sup>1)</sup> Wiebe I. 379.

mindert. Genau ebenso verhielten sich die beiden Thermometer  $F_1$  und  $F_3$ . "Man sieht auch hieraus, wie bedenklich es ist, auf die Brauchbarkeit der Gläser in thermometrischer Beziehung aus den kurz nach Anfertigung der Thermometer beobachteten Depressionen zu schliessen, da letztere infolge der bei der Anfertigung angewendeten hohen Erhitzungen notwendig zu gering ausfallen müssen. Will man den vollen Betrag der einer Glassorte eigentümlichen Nachwirkungsgrösse feststellen, so müssen die Thermometer entweder viele Monate lagern oder einem künstlichen Alterungsprocess unterworfen werden."

Die Eispunktserhebung als Folge der Entspannung des Thermometerglases. Den Anstieg des Eispunktes der Quecksilberthermometer beim Erwärmen auf höhere Temperatur hat Schott, wohl zuerst, auf eine Entspannung des Glasgefässes zurückgeführt. An die Mitteilung seiner Beobachtungen über den durch andauerndes Erhitzen bewirkten Rückgang der Doppelbrechung in stark gespannten Glascylindern 1) schliesst er die Bemerkung, das Verschwinden der in allen nicht ganz sorgfältig gekühlten Glaskörpern vorhandenen Spannungen sei "mit einer Volumenverminderung verknüpft, durch die stets eine Erhöhung des specifischen Gewichtes und bei Thermometern eine Verkleinerung des Gefässvolumens", also eine mehr oder weniger beträchtliche Standerhöhung des Quecksilbers hervorgerufen werde 2). Bei derselben Gelegenheit beschreibt Schott eine Vorrichtung, die er benutzt hat, um die in der Glaswand eines Thermometers vorhandenen Spannungen dem Auge sichtbar zu machen 3).

Das zu untersuchende Stabthermometer bringt man in ein hohes parallelwandiges Gefäss, das aus Glasplatten zusammengekittet ist. Wird dann das Gefäss mit einer Flüssigkeit gefüllt, die denselben Brechungsindex hat, wie das Thermometerglas, so geht einfallendes Licht ungebrochen durch die Wandung des Thermometers und macht diese dem Auge in ähnlicher Weise sichtbar, wie wenn ein Durchschnitt durch die ganze Länge des Instrumentes gelegt wäre. Das Ganze wird vor einen Hohlspiegel gebracht, wo man in bekannter Weise mit Hilfe gekreuzter Nicols die charakteristischen hellen und dunklen Streifen erhält.

An stark gespannten Glascylindern aus Normalthermometerglas hat Schott einen Rückgang der Doppelbrechung, also einen Ausgleich der Spannungen, nach dem Erhitzen auf 400—410<sup>0</sup> festgestellt;

<sup>1)</sup> Vgl. Seite 75.

<sup>2)</sup> Schott 332.

<sup>3)</sup> Schott 335.

an solchen aus dem schwerer schmelzbaren Borosilikat-Thermometerglas nach dem Erhitzen auf 430—440°. Die oben erwähnte Mitteilung, dass Baudin hochgradige Thermometer in siedendem Schwefel erhitze¹), hat ihn noch zu einem weiteren Versuche mit dem Glase 50<sup>III</sup> veranlasst²). Ein kurzes, an beiden Enden eben abgeschliffenes Stäbchen aus diesem Glase, das zwischen zwei Nicols "unzählbare Spannungsringe" zeigte, wurde vier Tage lang in siedendem Schwefel erhitzt; danach wies es nur noch drei solcher Ringe auf.

Der von Schott auf optischem Wege festgestellte Ausgleich von Spannungen in Glascylindern ist erfolgt, ohne dass ein Erweichen des Glases, im gewöhnlichen Sinne des Wortes, eintrat. Denn Thermometer aus 59<sup>III</sup> wurden selbst bei 470—477 durch einen Innendruck von 27 bis 28 Atmosphären nicht aufgebläht, sondern erfuhren im Gegenteil eine beträchtliche Eispunktserhebung 3). Ebenso zeigten Thermometer aus 16<sup>III</sup> mit Stickstofffüllung nach dem Erhitzen auf 475 einen starken Anstieg 4).

Dass in stark gespannten Stücken aus nicht strengflüssigem Glase schon beim Erhitzen auf 100° und in verhältnismässig kurzer Zeit dauernde Verschiebungen eintreten können, folgt aus den von Schott mitgeteilten Beobachtungen, die Pulfrich an Cylindern aus dem Silikaterown O. 662 gemacht hat <sup>5</sup>).

Wenn man dies berücksichtigt und ausserdem beachtet, dass ein Spannungsausgleich in der Wandung eines Hohlgefässes voraussichtlich leichter erfolgen wird als in einem massiven Glascylinder, so gelangt man zu dem Ergebnis, dass die von Schott gegebene Erklärung für die Eispunktserhebung bei Quecksilberthermometern beim Erwärmen den bisher bekannt gewordenen Thatsachen in befriedigender Weise Rechnung trägt.

Insbesondere lehren die erwähnten Beobachtungen von Pulfrich, dass die bei einem bestimmten Wärmegrad zum Stillstand gekommene Bewegung in der Glasmasse bei höherer Temperatur von neuem beginnt und dann rasch vor sich gehen kann. Denn nachdem ein dreistündiges Kochen in Wasser die ebenen Endflächen der Cylinder aus dem Glase O.662 unverändert gelassen hatte, begannen diese schon nach fünf Minuten sich von neuem zu krümmen, als sie in Oel auf 200° erhitzt wurden. Dem entspricht die bei allen Versuchen bestätigte

<sup>1)</sup> Vgl. Seite 293.

<sup>2)</sup> Schott 336.

<sup>3)</sup> Vgl. Seite 291.

<sup>4)</sup> Vgl. Seite 289.

<sup>5)</sup> Vgl. Seite 236.

Regel, dass ein Thermometer, dessen Eispunkt durch andauerndes Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur konstant geworden ist, bei höherer Temperatur einen erneuten Anstieg zeigt.

Dass die bei einem Thermometer durch längeres Erwärmen auf nur 100° hervorgerufene Eispunktserhebung auch Folge des Ausgleichs von Spannungen sein kann, die in seinem Glasgefäss schon vor der Füllung mit Quecksilber vorhanden waren, lehren in unzweideutiger Weise die von Wiebe ausgeführten und von Schott mitgeteilten Parallelversuche über künstliches Altern an zwei Thermometern aus Borosilikat-Thermometerglas¹). Bei übereinstimmender Behandlung: zwölfstündigem Erwärmen auf 100° mit langsamer Abkühlung, zeigte das Thermometer, dessen Glasgefäss vor der Füllung mit Quecksilber dem Feinkühlungsprozess unterzogen war, nur den dritten Teil des Anstiegs, den das in gewöhnlicher Weise behandelte Thermometer erfuhr.

Die Temperatur von 400°, bei der nach den Beobachtungen von Schott die Abnahme der Spannungen in Cylindern aus Normal-Thermometerglas optisch wahrnehmbar wird, macht sich auch bei thermometrischen Versuchen mit dieser Glasart deutlich geltend. Als Wiebe das mit Nr. 281 bezeichnete Thermometer nach und nach höheren Temperaturen bis zu 475°, aber jedesmal nur für kurze Zeit aussetzte, ergab sich nach dem Erhitzen auf 300° noch eine Depression; bei 400° jedoch wurde diese durch eine beträchtliche Eispunktserhebung überholt. Es ist bei der Wiedergabe dieser Beobachtungen²) bereits hervorgehoben, dass der gleiche Uebergang von Depression zu Anstieg bei derselben Behandlung von Thermometern aus Thüringer Glas schon mit 300° eingetreten sei. Dieser Unterschied durfte in der That mit Rücksicht auf die Leichtflüssigkeit des Thüringer Glases erwartet werden.

Vergrösserung des Fundamentalabstandes. Mit der Eispunktserhebung beim Erhitzen geht eine Vergrösserung des Fundamentalabstandes am Thermometer Hand in Hand. Die Erscheinung wurde zuerst von Crafts beobachtet und ist später vielfach bestätigt worden. Sie wird allgemein auf eine Verkleinerung des Ausdehnungskoefficienten des Thermometerglases zurückgeführt, und damit erhält die Annahme, dass der Anstieg durch Ausgleich im Glase vorhandener Spannungen hervorgerufen werde, eine neue Stütze. Denn der Ausdehnungskoefficient spannungsfreien Glases kann in der That nach den im

<sup>1)</sup> Vgl. Seite 271.

<sup>2)</sup> Vgl. Seite 289.

Art. 98 mitgeteilten Beobachtungen um mehrere Prozent kleiner sein als der desselben Glases in gespanntem Zustande.

Zur Erläuterung diene eine Beobachtung von Wiebe über das mit Nr. 281 bezeichnete Thermometer aus Jenaer Normalglas. Der Eispunkt dieses Instrumentes war durch fortgesetztes starkes Erhitzen schliesslich bis zu + 20,7 ° angestiegen ¹). Dabei war gleichzeitig sein Fundamentalabstand, der anfänglich 99,9 ° betrug, zum Schluss auf 100,4 ° angewachsen ²).

Es sei nun  $v_0$  das Volumen der Quecksilberfüllung des Thermometers bei  $o^0$  und  $\gamma$  der mittlere Ausdehnungskoefficient des Quecksilbers zwischen o und 100°, ferner  $\beta$  der kubische Ausdehnungskoefficient des Thermometerglases vor dem Erhitzen. Dann ist das Volumen der Kapillare vom Eispunkt bis zum Siedepunkt, gemessen bei 100°, gleich:

100 
$$v_0$$
  $(\gamma - \beta)$ .

Verkleinert sich  $\beta$  infolge der Entspannung des Glases durch Erhitzen auf den Betrag  $\beta'$ , so vergrössert sich das zwischen den beiden Fundamentalpunkten liegende Volumen auf den Betrag:

100 
$$v_0$$
 ( $\gamma - \beta'$ ).

Sind nun n und n' die Masszahlen dieser beiden Volumina, bezogen auf das Gradvolumen der Kapillare, so wird:

$$\frac{\gamma - \beta}{\gamma - \beta'} = \frac{n}{n'}$$

und somit:

$$\beta' = \gamma - \frac{n'}{n} (\gamma - - \beta).$$

Setzt man hierin:

$$\gamma = 182 \cdot 10^{-6} \\
\frac{n'}{n} = \frac{1004}{999},$$

ferner:

$$\beta = 244 \cdot 10^{-7}$$

welcher Wert bei Normalthermometerglas nach Kühlung in freier Luft beobachtet wurde<sup>3</sup>), so ergiebt sich:

$$\beta' = 236 \cdot 10^{-7}$$

und demnach hätte das Glasgefäss seinen Ausdehnungskoefficienten um mehr als  $_3$   $^0/_0$  verkleinert.

<sup>1)</sup> Vgl. Seite 290.

<sup>2)</sup> Wiebe II. 208.

<sup>3)</sup> Vgl. Art. 98.

Thatsächlich ist indessen die Verkleinerung des Ausdehnungskoefficienten wesentlich geringer. Denn die stillschweigend gemachte Annahme, dass das Gradvolumen der Kapillare unverändert geblieben sei, trifft nicht zu. Vielmehr wird auch die Kapillare, unter Verminderung ihrer Spannungen, ihr Volumen verkleinern, da sie mehr oder weniger stark mit erhitzt ist. In der That sind solche Aenderungen an Kapillarröhren mehrfach durch Versuche nachgewiesen worden 1).

118. Vergleichung von Normalglasthermometern unter sich und mit anderen Quecksilberthermometern. In dem Temperaturintervall von 0° bis 100° hat Wiebe die Angaben verschiedener Quecksilberthermometer aus Jenaer Normalglas unter sich und mit denen einiger Thermometer aus anderen Glasarten verglichen²). Später wurden von Thiesen, Scheel und Sell in demselben Temperaturintervall Vergleichungen von Thermometern aus Normalglas 16<sup>III</sup>, aus dem Borosilikatglas 59<sup>III</sup> und aus dem französischen verre dur vorgenommen³). Für das Intervall von 100° bis 300° wird die Prüfung von Normalglasthermometern auf übereinstimmenden Gang durch eine Untersuchung von Wiebe und Böttcher⁴) ermöglicht, deren Hauptzweck die Vergleichung mit dem Luftthermometer war.

Vergleichungen zwischen o° und 100°. Die Versuche von Wiebe wurden in den Jahren 1888 und 1889 in der physikalischtechnischen Reichsanstalt an drei mit Nr. 245, 246, 247 bezeichneten Normalglasthermometern vorgenommen. Die Instrumente trugen eine Einteilung in zehntel Grad und waren zwischen o° und 100° auf ihre Kaliberfehler untersucht; ferner waren ihre Fundamentalabstände mehrfach ermittelt und dann, unter Berücksichtigung der jeweiligen Eispunkte, die Korrektionen abgeleitet.

Die Vergleichung selbst wurde von 5° bis 55° im Wasserbade ausgeführt, wobei die Thermometer stets bis über das Ende des Quecksilberfadens eintauchten. Für höhere Temperaturen, bis zu 96°, dienten die Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten als Vergleichsbäder; der dabei benutzte Siedeapparat bestand im wesentlichen aus einer Rudbergschen Siederöhre mit Rückflusskühler 5).

Nähere Angaben hierüber macht Pernet in Winkelmanns Handbuch d. Physik II, 2, 31.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk. 10. 435. (1890.)

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk. 15. 433. (1895.)

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk. 10. 233. (1890.)

<sup>5)</sup> Vgl. Zeitschr. f. Instrumentenk. 10. 27. (1890), wo der Siedeapparat abgebildet und eingehend beschrieben ist.

Die Beobachtungen wurden in vier gesonderten Reihen ausgeführt: die erste im April 1888 mit den Thermometern Nr. 246 und 247 von 5° bis 97°, die zweite im August 1888 mit Nr. 246 und 247 von 5° bis 35°, die dritte im September 1888 mit Nr. 245, 246, 247 von 5° bis 92°, die vierte im April 1889 mit Nr. 245, 246, 247 von 50 bis 960. Die Ergebnisse hat Wiebe in vier Tabellen mitgeteilt. In der ersten Reihe erreicht der halbe Unterschied zwischen den Angaben der beiden Thermometer Nr. 246 und 247 einmal den Betrag von 0,005° und beläuft sich durchschnittlich auf nur 0,002°; in der zweiten steigt er einmal auf 0,0060 und beträgt im Mittel 0,0030. In der dritten Reihe findet sich unter den Abweichungen der einzelnen Thermometer vom Mittel aller drei als höchster Betrag einmal 0,000°; da hier 17 verschiedene Temperaturen zur Vergleichung gewählt sind, so liegen 51 Beobachtungen vor, und für alle zusammen beträgt die durchschnittliche Abweichung des einzelnen Thermometers vom Mittel aller drei + 0,0040. In der vierten Reihe endlich überschreiten diese Abweichungen dreimal den Betrag 0,010 und erreichen mit 0,0190 ihr Maximum; die durchschnittliche Abweichung ist in allen 48 Beobachtungen + 0,005°. Einen bestimmt ausgesprochenen Gang zeigen die Abweichungen nicht.

Aus den Beobachtungen ist zu schliessen, dass Thermometer aus Normalglas, nachdem ihre Angaben wegen Kaliber, Gradwert und Eispunkt korrigiert sind, zwischen o $^{0}$  und 100 $^{0}$  vollständige Uebereinstimmung innerhalb  $\pm$  0,01 $^{0}$  zeigen.

Weiterhin hat Wiebe mit den besprochenen drei Thermometern innerhalb desselben Temperaturintervalls noch ein Thermometer Nr. 20 aus Thüringer Glas und ein anderes: Nr. 115 aus englischem Krystallglas verglichen, endlich mit Nr. 246 ein Tonnelotsches Thermometer.

Das Thüringer Thermometer, das aus dem Ende der siebziger Jahre stammte und die verhältnismässig kleine Depressionskonstante von 0,14° aufwies, machte bis zu 82° höhere Temperaturangaben als die Normalglasthermometer, und der Unterschied erreicht zweimal 0,05°.

Das englische Thermometer blieb in seinen Angaben stets hinter denen aus Jenaer Glas zurück, und zwar wiederholt um 0,170.

Die Vergleichung des Tonnelotschen Stabthermometers bot, da es keinen Emaillestreifen hatte, einige Schwierigkeit. Sie wurde deshalb auch nur bis zu 30° fortgesetzt, ergab aber bis dahin völlige Uebereinstimmung der korrigierten Angaben mit denen von Nr. 246, da die gefundenen Abweichungen die Grenze der möglichen Beobachtungsfehler nicht überschritten.

Die Untersuchung von Thiesen, Scheel und Sell wurde gleichfalls in der physikalisch-technischen Reichsanstalt ausgeführt. Die Instrumente, deren sämtliche Korrektionen vorher auf das Genaueste bestimmt waren, wurden in mehreren Beobachtungsreihen, teils in der üblichen vertikalen und teils in horizontaler Lage, mit einander verglichen. Als Vergleichsbad diente Wasser; die höheren Temperaturen wurden durch Benutzung von Dampfschlangen hervorgebracht.

Aus einer Beobachtungsreihe bei vertikaler und aus zwei Beobachtungsreihen bei horizontaler Lage ging zunächst übereinstimmend hervor, dass ein systematischer Unterschied bestand zwischen den Angaben von drei untersuchten Normalglasthermometern und von drei Instrumenten aus  $verre\ dur$ . Bezeichnet man die aus jenen abgeleitete Temperatur mit  $t_{16}$  und die aus diesen hergeleitete mit  $t_{T}$ , so werde aus beiden das Mittel:

$$t = \frac{1}{2} (t_{16} + t_{7})$$

gebildet. Nimmt man nun an, dass sich die Abweichungen vom Mittel durch die Formeln:

$$t_{16} - t = x \frac{(100 - t)t}{100^2}$$
$$t_T - t = -x \frac{(100 - t)t}{100^2}$$

darstellen lassen, so findet man für x aus den verschiedenen, unter einander vorzüglich stimmenden Reihen den Wert:

$$x = 0.0259^{\circ}$$
.

Bezeichnet ferner  $t_{59}$  die aus den Angaben von drei der Beobachtung unterzogenen Thermometern aus dem Borosilikat  $59^{\rm III}$  abgeleitete Temperatur und wird:

$$t_{59} - t = -y \frac{(100 - t)t}{100^2}$$

gesetzt, worin t dieselbe Bedeutung hat, wie oben, so findet sich:

$$y = 0.3336^{\circ}$$
.

Mit Hilfe der angegebenen beiden Konstanten ist nach den vorstehenden drei Formeln die folgende Tafel berechnet, die zur Reduktion von Thermometern aus 16<sup>III</sup>, 59<sup>III</sup> und *verre dur* aufeinander dient.

Einheit: 0,00010.

5° und 95°	+ 146
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	+ 277 + 392 + 492 + 577 + 646 + 700 + 738 + 761

Die Temperaturen, auf die sich die vorstehenden Reduktionen beziehen, können ohne merklichen Fehler in der Skala eines der drei Quecksilberthermometer ausgedrückt sein.

Die Vergleichungen zwischen 100° und 300°, über die hier berichtet werden soll, nahmen Wiebe und Böttcher in den Monaten Mai bis September 1889 an sieben Normalglasthermometern vor, die im November 1887 für die physikalisch-technische Reichsanstalt angefertigt waren und mit den Nummern 253, 254, 255, 257, 258, 259, 271 versehen wurden. Bei allen waren in die Kapillaren Erweiterungen eingeschaltet, die nach einem von Pernet schon 1879 angewandten Prinzip in einfacher Beziehung zu dem dem Fundamentalstand entsprechenden Volumen der Röhre standen.

Nr. 254 und 255 hatten zwei Erweiterungen, die eine zwischen 0° und 50°, die andere zwischen 50° und 100°. Sie reichten bis zu etwa 160° und hatten eine in fünftel Grad geteilte Skala.

Nr. 253 und 257 besassen nur eine, zwischen o $^0$  und 100 $^0$  eingeschaltete Erweiterung, reichten bis zu etwa 220 $^0$  und trugen eine in fünftel Grad geteilte Skala.

Nr. 258, 259, 271 hatten eine Erweiterung zwischen 0° und 100° und ein zweite zwischen 100° und 200°, reichten bis zu etwa 350° und trugen eine in halbe Grade geteilte Skala.

Die Instrumente wurden mit einem Pernetschen Kalibrierungsapparat nach der Methode von Neumann und Thiesen kalibriert. Bei Nr. 253, 255, 257 betrugen die Kaliberkorrektionen auf der ganzen Skala nicht über 0,3 °; bei den übrigen Thermometern stiegen sie allerdings bis über 1 °, schwankten aber für die zur Messung benutzten Intervalle nur um 0,5 °. Die Thermometer 257 und 259 wurden bald nach der Anfertigung zum ersten Male und später, nachdem sie vielfach höheren Temperaturen ausgesetzt waren, zum zweiten Male kalibriert. An beiden hatte die Erhitzung das Kaliber

geändert: der untere Teil der Röhre hatte sein Volumen verkleinert. Die Aenderung des Kaliberfehlers belief sich bei Nr. 257 für Punkt 200° auf 0,05° und bei Nr. 259 für Punkt 300° auf 0,04°. Hierauf wurde bei der Korrektur der Ablesungen Rücksicht genommen. Die übrigen Instrumente wurden erst kalibriert, nachdem sie bei Vorversuchen vielfach höheren Temperaturen ausgesetzt waren, sodass eine erhebliche Aenderung während der Dauer der Versuche nicht zu befürchten stand.

Der Fundamentalabstand der Thermometer wurde wiederholt bestimmt: zu Anfang, im Verlaufe und am Schlusse der Vergleichungen.

Die Korrektion für die in Betracht kommenden inneren Drucke belief sich bei Nr. 254, 255 und bei Nr. 253, 257 auf 0,02—0,03° und bei No. 258, 259, 279 auf 0,04°. Unmittelbar nach jeder Temperaturbestimmung wurde der Eispunkt beobachtet. Die Korrektionen für den hervorragenden Faden der Thermometer wurde mit grosser Sorgfalt durch kleine Hilfsthermometer ermittelt, die in passenden Höhen neben dem Hauptthermometer angebracht waren.

Auf Grund dieser Ermittelungen wurden die Temperaturangaben der Thermometer vollständig korrigiert.

Als Vergleichsbäder dienten die Dämpfe von 18 verschiedenen Flüssigkeiten, deren Siedepunkte sich über das Intervall von 100° bis 300° passend verteilten. Ihre Reihe beginnt mit dem Isobutylalkohol, der unter 760 mm Druck bei 105,7° siedet, und schliesst mit dem Diphenylamin, dessen Siedepunkt unter 751 mm Druck bei 301,5° liegt. Die Flüssigkeiten wurden in zwei verschiedenen Formen des bereits erwähnten Siedegefässes mit Rückflusskühler erhitzt. Die eine, aus Messingblech hergestellt und weich gelötet, wurde bis 160° benutzt; die andere, aus starkem Kupferblech und hart gelötet, für die höheren Temperaturen¹).

Die in den verschiedenen Dampfbädern abgelesenen und dann vollständig korrigierten Angaben der sieben Thermometer haben Wiebe und Böttcher in einer grösseren Tabelle vollständig mitgeteilt²). Es ergiebt sich aus diesen eine über Erwarten gute Uebereinstimmung der Instrumente untereinander. Die Abweichungen der einzelnen Thermometer von dem Mittel aller in dem jeweiligen Bade verglichenen betragen gewöhnlich nur einige hundertstel Grad; die mittlere Abweichung vom Mittel beläuft sich auf  $\pm$  0,022°. Nur

Die genaueren Angaben über alle hier kurz berührten Einzelheiten sind in einer den Beobachtungsergebnissen selbst vorausgeschickten Arbeit: Zeitschr. f. Instrumentenkunde
 10. 16. (1890.) zusammengestellt.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk, 10. 238-243.

einmal, bei der Vergleichung in Amylbenzoatdampf, entfernen sich die Einzelangaben vom Mittel um 0,1 °.

Korrigierte Angaben der Thermometer:

254	255	253	257	258	259	27τ .	Mittel
105,74 ° 105,74	105,73° 105,73 105,73	105,72° 105,71 105,72	105,71 ° 105,70 105,70 105,71 ° 212,20 212,32 212,37 212,40	212,24 212,33 212,38 212,43 259,74 260,23 260,62 260,66	212,25 212,36 212,40 212,42 259,65 260,15 260,41 260,47 260,53	212,25 212,35 212,38 212,44 259,52 260,12 260,35 260,49 260,53	105,73 ° 105,72 105,73 212,24 212,34 212,42 259,64 260,17 260,43 260,53 260,57

Um einen etwas genaueren Einblick zu gewähren, ist vorstehend ein kurzer Auszug aus den Beobachtungsreihen wiedergegeben. Er enthält die korrigierten Angaben der Thermometer Nr. 254, 255, 253, 257 in den Dämpfen von Isobutylalkohol (105,7°), die der Thermometer Nr. 257, 258, 259, 271 in Aethylbenzoatdampf (212,2°) und die der Thermometer Nr. 258, 259, 271 in Amylbenzoatdampf (259,3°). Ein Vergleich der Einzelablesungen mit den in der letzten Spalte stehenden Mitteln bestätigt das eben Gesagte.

119. Vergleichung mit dem Luftthermometer. Die Arbeiten von Wiebe und Böttcher, aus denen im zweiten Abschnitt des vorhergehenden Artikels die Vergleichung von sieben Thermometern aus Jenaer Normalglas unter sich entnommen ist, verfolgten, wie schon erwähnt wurde, als Hauptzweck die Vergleichung der Normalglasthermometer mit dem Luftthermometer. Im ganzen wurden hierzu drei Versuchsreihen durchgeführt: die erste Reihe, Vorversuche umfassend, im Jahre 1888, die zweite in den Monaten Januar bis März 1889, die dritte vom Mai bis zum September 1889.

Bei den Versuchen wurden zwei Luftthermometer benutzt: das eine bei der ersten, das andere bei der zweiten und dritten Reihe. Mit beiden wurde die Temperatur durch Messung des Druckes eines nahezu konstanten Luftvolumens bestimmt. Wegen der Einzelheiten der Konstruktion 1) und der Berechnung der Temperatur 2) sei auf die Angaben von Wiebe und Böttcher verwiesen.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk. 10. 17. (1890.)

<sup>2)</sup> l. c. 233.

Die Beobachtungen der dritten Reihe hat Wiebe vollständig mitgeteilt¹) und dann die Schlussergebnisse in einer Tabelle zusammengestellt, die hier folgt. Es bedeutet  $T_q$  die korrigierte Temperaturangabe des Quecksilberthermometers und  $T_l$  die mit dem Luftthermometer bestimmte Temperatur. Alle in ein und demselben Vergleichsbade gemachten Beobachtungen sind je zu Mitteln vereinigt.

Aus der Zusammenstellung geht hervor, dass die Ergebnisse der drei Reihen gut mit einander übereinstimmen. Die einzige Ausnahme bilden die Vergleichungen in Terpentindampf, bei etwa 159°; es gelang bei den Versuchen der ersten und zweiten Reihe nicht, den Dampf auf konstanter Temperatur zu erhalten, wahrscheinlich weil die benutzte Flüssigkeit nicht einheitlich zusammengesetzt war. Ueber 200° zeigen die beiden ersten Reihen unter sich auch gute Uebereinstimmung, während sie von der dritten um 0,2° bis 0,5° abweichen.

Um die Differenz  $T_l$ — $T_q$  als Funktion von  $T_q$  darzustellen, wurde die Formel gewählt:

$$T_l - T_q = a (100 - T_q) T_q + b (100 - T_q)^2 T_q$$
.

Abweichungen des Normalglasthermometers vom Luftthermometer.

Erste Beob	achtungsreihe	Zweite Beob	oachtungsreihe	Dritte Beobachtungsreihe		
$T_q$	$T_l - T_q$	$T_q$	$T_l - T_q$	$T_q$	$T_l - T_q$	
106°	+ 0,010		) melanda	105,70	+ 0,010	
				109,3	+ 0,03	
		113,7	+ 0,06	114,1	+ 0,04	
	_	_		124,6	+0,07	
129	+ 0,09	127,6	+ 0,07	129,5	+ 0,09	
138	+ 0,02	138,2	+ 0,07	139,1	+0,12	
******				139,7	+0,11	
		148,3	0,00	148,6	+ 0,08	
159	0,15	158,7	- 0,03	159,9	+ 0,11	
184	-0,12	184,4	+ 0,07	184,1	+ 0,08	
			-	193,7	0,00	
196	0,04			199,4	+ 0,02	
				199,2	0,05	
211	0,30	211,9	- 0,39	212,3	- 0,13	
237	0,99	236,6	0,92	236,3	0,48	
	navara.	261,0	— I,4I	260,3	0,95	
	_	289,5	- 2,17	291,5	- 1,64	
		303,9	- 2,47	Page 1		

Die Ausgleichung nach der Methode der kleinsten Quadrate ergab für a und b folgende Werte:

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk. 10. 238-243.

Erste Reihe 
$$-210 \cdot 10^{-7}$$
  $-311 \cdot 10^{-9}$ 

Zweite Reihe  $-284 \cdot 10^{-7}$   $-370 \cdot 10^{-9}$ 

Dritte Reihe  $-280 \cdot 10^{-7}$   $-290 \cdot 10^{-9}$ .

Berechnet man mit diesen Konstanten für die in den drei Beobachtungsreihen vorkommenden  $T_q$  die Abweichungen  $T_l-T_q$  und vergleicht diese mit den beobachteten Abweichungen des Quecksilberthermometers vom Luftthermometer, so bleiben die folgenden in hundertstel Grad ausgedrückten Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung übrig:

0		
Erste Reihe.	Zweite Reihe.	Dritte Reihe.
0		I
<del></del>	О	О
3	I	O
18	8	+ 1
+ 20	- 9	+ 2
+ 2 I	- 11	÷ 3
	8	2
29	44	2
	I I	1 -
	12	-  - 4
	+45	0
		- + 5
		2
		O
		<del>- 7</del>
		I 2
		1

Endgültige Reduktion des Normalglasthermometers auf das Luftthermometer. Für den praktischen Gebrauch haben Wiebe und Böttcher die Abweichungen des Normalglasthermometers vom Luftthermometer für Temperaturen zwischen 100° und 300° von 10 zu 10° berechnet¹). Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle

$T_q$	$T_l - T_q$	$T_q$	$T_l - T_q$	$T_q$	$T_l - T_q$
100 0	0,00	1700	+ 0,08°	240 º	- 0,46°
110	+ 0,03	180	+ 0,06	250	— o,63
120	+ 0,05	190	+0,02	260	- 0.8 <sub>2</sub>
130	+ 0,07	200	- 0,04	270	- 1,05
140	+ 0,09	210	0,11	280	— 1,30
150	+0,10	220	O,2 I	290	- 1,58
160	+0,10	230	- 0,32	300	- 1,91

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk. 10. 245.

wiedergegeben. Zur Berechnung dieser endgültigen Reduktionswerte sind ausschliesslich die Beobachtungen der dritten Reihe benutzt, weil diese am vollständigsten und zugleich die einzige ist, bei der der Eispunkt des Luftthermometers genügend beständig blieb, endlich weil in dieser Reihe die beste Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den errechneten Abweichungen besteht. Die Reduktionswerte der Tabelle sind demnach aus der Formel:

$$T_l - T_q = -280 \cdot 10^{-7} (100 - T_q) T_q - 299 \cdot 10^{-9} (100 - T_q)^2 T_p$$

hervorgegangen. Sie gestatten, das wegen des Kalibers, Gradwertes und Eispunktes korrigierte Quecksilberthermometer aus Jenaer Normalglas auf das Luftthermometer zurückzuführen.

Schliesslich wendet Wiebe die vorstehende Formel auch noch auf die Temperaturen von — 20° bis + 100° an und vergleicht die so erhaltenen Werte mit den von Chappuis direkt bestimmten Reduktionen der Thermometer aus *verre dur* auf das Stickstoffthermometer.

$T_q$	Normalglas	Verre dur	Diff.	$t_T - t_{16}$
- 20 <sup>0</sup>	0,153	+ 0.159°		
0	0,000	0,000	0,000	0,000
20	0,049 0,083	- 0,046 - 0,075	- 0,003 - 0,008	0,005 0,008
30 40	0,103 0,110	- 0,091 - 0,097	0,012 0,013	0,011 0,012
50	- 0,107	- 0.094	0,013	0,013
60 70	0,096 0,078	0,085 0,071	0,011 0,007	0,012 0,011
80 90	0,054 0,028	0,052 0,029	-0,002 +0,001	- 0,008 - 0,005
100	0,000	0,000	0,000	0.000

Hier sind noch die Differenzen der beiden Reduktionen beigefügt und die von Thiesen, Scheel und Sell ermittelten Werte von  $t_T-t_{16}$  aus dem Art. 118 wiederholt.

Die Abweichungen der beiden letzten Zahlenreihen von einander gehen nicht über  $0,006^{\,0}$  hinaus.

Anwendung der Reduktion von Wiebe und Böttcher auf spätere Beobachtungen. Wenn man sich bei der Anwendung von Dampfbädern für die Vergleichung von Thermometern darauf beschränkt, die für diesen Zweck ausgewählten Flüssigkeiten unter dem herrschenden Atmosphärendruck sieden zu lassen, so ist man an bestimmte Temperaturen gebunden, die mehr oder weniger unregelmässig über das der Beobachtung zu unterwerfende Temperaturintervall verteilt sind. Ueberdies erfahren manche Flüssigkeiten unter der

Einwirkung der heissen Metallwände des Siedegefässes eine teilweise Zersetzung, während wieder andere schwer in genügend reinem Zustande zu erhalten sind. Wiebe und Böttcher haben auf Mängel dieser Art bereits hingewiesen und bemerkt, dass man bei geeigneten Einrichtungen, die die Erhöhung und Erniedrigung der Siedepunkte durch Veränderung des Druckes ermöglichen, mit einer geringeren Anzahl von Flüssigkeiten auskommen würde 1). Diese lassen sich dann leicht so auswählen, dass die erwähnten Schwierigkeiten beseitigt werden.

Der hier angedeutete Plan ist später von W. Pomplun in der physikalisch-technischen Reichsanstalt ausgeführt<sup>2</sup>). Der neue Siedeapparat bestand im wesentlichen aus einem Siedekessel und einem Luftbehälter, mit dem ein Gefässbarometer verbunden war. Er wurde zunächst zu Vergleichungen von Normalglasthermometern über 50 benutzt und erwies sich dabei als sehr brauchbar. Die Beobachtungen verdienen hier als gute Bestätigung der früheren Ergebnisse kurz erwähnt zu werden.

Als Vergleichsbäder dienten die Dämpfe von Methylalkohol, destilliertem Wasser und Amylacetat.

Verglichen wurden, immer zu je zweien, die Thermometer Nr. 244, 246, 253, 254, 270. Von diesen war Nr. 244 in fünftel und Nr. 246 in zehntel Grad eingeteilt; die übrigen sind bereits oben erwähnt. Bei allen wurden die Angaben in der üblichen Weise für Kaliber, Gradwert, Eispunkt und inneren Druck korrigiert. Besondere Rücksicht war ferner bei diesen Versuchen auf den Einfluss des äusseren Druckes zu nehmen.

Schliesslich wurden die vollständig korrigierten Angaben durch die von Wiebe und Böttcher angegebene Reduktion auf das Luft-thermometer umgerechnet.

Die auf diese Weise mit je zwei Thermometern erhaltenen Endwerte zeigen sehr gute Uebereinstimmung. Ihr halber Unterschied erreicht in dem ganzen von etwa 48° bis 141° reichenden Beobachtungsintervall nur zwei mal den Betrag 0,009° und beläuft sich im Mittel auf kaum 0,004°.

**120.** Mittelbare Reduktionen auf das Luftthermometer. Mit den Normalthermometern aus Jenaer Glas 16<sup>III</sup>, deren korrigierte Angaben mit Hilfe der von Wiebe und Böttcher ermittelten

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk. 10. 28. (1890.)

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk. II. I. (1891.)

Korrektionen<sup>1</sup>) auf das Luftthermometer bezogen waren, hat Fr. Grützmacher 15 Thermometer aus drei weiteren Glasarten verglichen und so mittelbar auf das Luftthermometer zurückgeführt<sup>2</sup>).

Es waren darunter 6 Einschlussthermometer aus Borosilikatglas 59<sup>III</sup>. Von diesen trugen zwei eine Skala von 0° bis 100° mit Teilung in zehntel Grad; zwei eine Skala von 100° bis 200° mit Teilung in fünftel Grad und Hilfsteilung bei 0°; zwei endlich eine Skala von 200° bis 300° mit Teilung in halbe Grade und Hilfsteilungen bei 0° und 100°. Bei allen war die Teilung gleichmässig. Die Kaliberkorrektionen wurden nach der Neumann-Thiesenschen Methode ermittelt, die Gradwerte in der üblichen Weise bestimmt und ebenso die Koefficienten für den inneren Druck, die wegen der Erweiterungen bei den Thermometern für höhere Temperaturen in Betracht kamen.

Eine zweite Gruppe von 4 Thermometern war aus dem alkalifreien Baryt-Borosilikatglas 122<sup>III</sup> hergestellt. Die Instrumente aus diesem Glase, über dessen Behandlung noch keine Erfahrungen vorlagen, waren nicht so vollkommen ausgefallen, wie es für die Untersuchung wünschenswert gewesen wäre. Zwei hatten eine von 0° bis 100° reichende und nach fünftel Grad fortschreitende Teilung; die beiden anderen reichten in halben Graden von 100° bis 300°. Die Korrektionen wurden in derselben Weise vorgenommen wie bei den Thermometern aus 59<sup>III</sup>.

Endlich wurden 5 Thermometer aus Resistenzglas, von Greiner und Friedrichs in Stützerbach, untersucht. Die in zehntel Grad von 0° bis 100° reichenden Instrumente wurden mit einem Faden von 50° Länge von 0° bis 50° und von 50° bis 100°, mit einem Faden von 10° Länge von 10° zu 10° kalibriert. Nur eins von diesen Thermometern wurde einer vollständigen Kalibrierung unterworfen. Der Gradwert wurde in gewohnter Weise bestimmt.

Die Vergleichungen bis zu  $50\,^{\circ}$  wurden im Wasserbade vorgenommen, darüber hinaus in den Dämpfen von Flüssigkeiten, die unter dem gewöhnlichen Luftdruck im Thermostaten siedeten.

Bezeichnet  $T_q$  die für Kaliber, Gradwert, Eispunkt und, soweit es erforderlich ist, für inneren Druck korrigierte Angabe der Thermometer aus einer der angegebenen drei Glasarten und T die vollständig korrigierte und dann nach Wiebe und Böttcher auf Luft reduzierte

<sup>1)</sup> Vgl. den vorhergehenden Artikel.

<sup>2)</sup> Zeitschr, f. Instrumen tenk. 15. 250. (1895). Mitteilung aus der physikalischtechn. Reichsanstalt,

Angabe der Normalthermometer, so wurde die Differenz  $T-T_q$  durch die Formel:

$$T - T_q = a (100 - T_q) T_q + b (100 - T_q)^2 T_q$$

dargestellt und die Wertbestimmung der Konstanten a und b nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeführt. Die Ergebnisse waren folgende:

Glas 
$$59^{\text{III}}$$
;  $0^{0} - 100^{0}$   $+ 48,70 - 263,8$   
,, ,, ;  $100^{0} - 300^{0}$   $- 72,33 - 425,9$   
,,  $122^{\text{III}}$ ;  $0^{0} - 100^{0}$   $- 93,48$   $- 82,45$   
Resistenzglas;  $0^{0} - 100^{0}$   $- 316,9$   $- 373,763$ .

Die mit den Konstanten der ersten Reihe berechneten Reduktionen  $T-T_q$  stimmen mit den beobachteten gut überein. Bei 44 Bestimmungen weicht der beobachtete Wert von dem berechneten nur 7 mal um mehr als 0,01° ab. Die grössten Abweichungen, bis zu 0,015° gehend, finden sich bei der Prüfung in den Dämpfen siedender Flüssigkeiten, die in einigen Fällen nicht mehr ganz rein waren. Der wahrscheinliche Fehler beträgt nur  $\pm$  0,003°.

Die Konstanten der zweiten Reihe liefern die Reduktionen für Thermometer aus 59<sup>III</sup> im Intervall von 100° bis 300° mit einem wahrscheinlichen Fehler von ±0,09°. Dabei sind freilich die letzten drei Beobachtungen bei 300° als unsicher ausgeschlossen. Bei den hohen Temperaturen kam das Quecksilber in den fast luftleeren Kapillaren seinem Siedepunkte schon so nahe, dass leicht eine Trennung des Fadens eintrat. Auch destillierte das Quecksilber am Fadenende mehrfach in grösseren Mengen ab, wodurch die Unsicherheit der Beobachtung noch vermehrt wurde.

Wenn man die Konstanten der ersten Reihe auch noch über 100° hinaus zur Berechnung der Reduktionen benutzt, so erhält man Werte, die noch bei 200° mit denen, die sich aus den Konstanten der zweiten Reihe ergeben, bis auf 0,08° übereinstimmen. Darüber hinaus wachsen jedoch die Unterschiede stetig an und erreichen bei 300° schon den Betrag von 1,2°. Für Temperaturen über 200° lassen die Ergebnisse noch weitere Vergleichungen wünschenswert erscheinen.

Die Konstanten der dritten Reihe liefern die Abweichungen der Thermometer aus 122<sup>III</sup> vom Luftthermometer zwischen 0<sup>0</sup> und 100<sup>0</sup> mit einem wahrscheinlichen Fehler von  $\pm$  0,005<sup>0</sup>. Die Beobachtungen ergaben, dass diese Glasart, ähnlich wie nach Wiebes Beobachtungen ein englisches Thermometerglas<sup>1</sup>), Instrumente liefert, die zwischen

<sup>1)</sup> Vgl. Art. 272.

o  $^{\rm 0}$  und 100  $^{\rm 0}$  durchweg etwas niedrigere Angaben zeigen als das Luftthermometer.

Die Vergleichungen der beiden hochgradigen Thermometer aus 122<sup>III</sup> ergaben beträchtliche Abweichungen vom Luftthermometer, die wenigstens zum Teil aus Fehlern bei der Kalibrierung und Gradwertsbestimmung zu erklären waren.

Die zuletzt angegebenen Konstanten für Thermometer aus Resistenzglas ergeben die Reduktionen mit einem wahrscheinlichen Fehler von  $\pm$  0,006°. Die grössten Unterschiede traten bei 60° und 61° in Chloroformdampf auf. Beobachtungen über 100° wurden nicht angestellt.

Mit Hilfe der vier Werte von a und von b sind nach der angegebenen Formel die beiden hier folgenden Reduktionstafeln berechnet. Sie lehren, dass Thermometer aus dem Borosilikat 59<sup>III</sup> sich dem Luftthermometer noch erheblich besser anschliessen als solche aus Normalglas, wie sie auch eine geringere Depressionsfähigkeit zeigen. Das Baryt-Borosilikatglas 122<sup>III</sup> ist in seinen thermometrischen Eigenschaften selbst dem Borosilikat überlegen.

Grützmacher benutzt seine Beobachtungen noch zu einer Kontrollrechnung. Es sei nämlich  $T_l-T_{16}$  die Reduktion des Quecksilberthermometers aus Normalglas 16 H auf das Luftthermometer nach Wiebe und Böttcher 1) und  $T-T_{59}$  die des Thermometers

$T_q$	$T-T_q$		T		$T-T_q$	
<i>- q</i>	59111 122111	ResistGl.	$T_q$	59HI	122III	ResistGl.
0° 5 10 15 20 25	0,000 0,000 0 - 0,009 + 0,001 - 0,017 + 0,002 - 0,022 - 0,003 - 0,026 + 0,004 - 0,028 + 0,006 - 0,029 + 0,008	0,000° - 0,032 - 0,059 - 0,081 - 0,098 - 0,112 - 0,121	50° 55 60 65 70 75		+ 0,013 ° · 0,014 + 0,015 · 0,014 - 0,014 + 0,012	- 0,126 ° - 0,120 - 0,112 - 0,102 - 0,077 - 0,063
35 40 45 50	- 0,028 - 0,009 - 0,026 - 0,011 - 0,024 + 0,012 - 0,021 - 0,013	0,127 0,130 0,129 0,126	85 90 95 100	+ 0,001 + 0,002 + 0,002 0,000	+ 0,010 + 0,008 + 0,004 0,000	- 0,048 - 0,032 - 0,016 0,000

Für Thermometer aus 59<sup>III</sup>.

$T_q$	$T-T_q$	$T_q$	$T-T_q$	$T_q$	$T-T_q$
1000	0,00	135 0	- 0,04 °	1700	0,27 °
105	0,00	140	0,06	175	- 0,32
110	0,00	145	0,08	180	0,39
115	0,00	150	0,11	185	- 0,46
120	0,00	155	-0,14	190	-0.53
125	0,01	160	0.18	195	0,62
130	- 0,02	165	- O,22	200	0,71

<sup>1)</sup> Vgl. Art. 119.

aus  $59^{\rm III}$  auf Luft nach Grützmacher. Durch Subtraktion der beiden erhält man die Abweichung  $T_{16}-T_{59}$ . Die von Thiesen, Scheel und Sell¹) direkt bestimmte thermometrische Differenz zwischen  $16^{\rm III}$  und  $59^{\rm III}$  sei  $t_{16}-t_{59}$ . Berechnet man nun für das Intervall von  $0^{\,0}$ --  $100^{\,0}$  den Unterschied:

$$T_{16} - T_{59} - (t_{16} - t_{59})$$
,

so erhält man Werte, die 0,0040 nicht übersteigen.

Diese gute Uebereinstimmung darf als Beweis für die Zuverlässigkeit der Reduktionen auf das Luftthermometer betrachtet werden.

Später hat H. Lemke<sup>2</sup>) noch fünf weitere Instrumente aus 59<sup>III</sup> mit den auf Luft reduzierten Normalen aus 16<sup>III</sup> verglichen und für das Intervall von 100<sup>0</sup> bis 200<sup>0</sup> ihre Reduktionen durch eine zweigliedrige Formel dargestellt. Die Differenzen zwischen den von Grützmacher und von Lemke gefundenen Korrekturen überschreiten durchweg nicht 0,02<sup>0</sup>; erst bei 195<sup>0</sup> erreichen sie 0,03<sup>0</sup> und bei 200<sup>0</sup> endlich 0,04<sup>0</sup>. Die Uebereinstimmung beider Vergleichungen ist also sehr befriedigend.

Reduktion von Thermometern aus  $59^{\rm III}$  auf das Luftthermometer nach Grützmacher und Lemke.

$T_q$	$T-T_q$	$T_q$	$T-T_q$	$T_q$	$T-T_q$	$T_q$	$T-T_q$
1000	0,000	1250	- 0,03°	1500	- o,13°	1750	- 0.33°
IOI	0,00	126	0,03	151	0,13	176	- 0,34
102	0,00	127	0,03	152	0,14	177	- o,35
103	0,00	128	- 0,04	153	- 0,15	178	0,37
104	0,00	129	- 0,04	154	0,16	179	— o,38
105	0,00	130	0,04	155	0,16	180	<b>—</b> 0,39
106	0,00	131	0,04	156	— o,16	181	0,40
107	0,00	132	0,05	157	- o,17	182	0,41
108	0,00	133	0,05	158	- o,18	183	0,43
109	0,00	134	— <b>0,</b> 06	159	- 0,19	184	- 0,44
110	0,00	135	0.06	160	0,19	185	- o,45
I 1 I	0,00	136	0,06	161	0,20	186	— o,46
I I 2	0,00	137	0,07	162	O,2 I	187	0,48
113	0,01	138	0,07	163	O,2 I	188	0,49
114	· 0,01	139	0,08	164	0,22	189	o,5 I
115	0,01	140	- 0,08	165	- 0,23	190	0,52
116	0,01	141	0,08	166	0,24	191	0,53
117	0,01	142	0,09	167	0,25	192	- 0,55
118	0,02	143	- 0,09	168	- 0,26	193	0,56
119	- 0,02	144	0,10	169	- 0,27	194	- 0.57
120	0,02	145	O, I O	170	0,28	195	0,59
I 2 I	- 0,02	146	O, I I	171	0,29	196	0,60
I 22	0,02	147	0,11	172	0,30	197	-0,62
123	0,02	148	— O, I 2	173	o,3 I	198	0,64
124	0,03	149	— O, I 2	174	0,32	199	— o,66
125	- 0,03	150	— o,13	175	0,33	200	0,67

<sup>1)</sup> Vgl. Art. 118.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk. 19. 33. (1899.)

Schliesslich hat Lemke aus seinen eigenen Beobachtungen und denen von Grützmacher, unter Berücksichtigung ihrer Gewichte, die vorstehende von Grad zu Grad fortschreitende Tafel zur Reduktion von Thermometern aus 59<sup>III</sup> auf das Luftthermometer berechnet.

121. Reduktionsformel für Quecksilberthermometer. Ein Quecksilberthermometer sei aus einer Glasart A hergestellt, die zwischen o° und 100° den mittleren kubischen Ausdehnungskoefficienten  $\beta$  hat. Das Volumen der Quecksilberfüllung bei o° sei  $v_0$ . Bezeichnet dann  $\gamma$  den mittleren Ausdehnungskoefficienten des Quecksilbers in dem angegebenen Temperaturintervall, so ist das bei o° gemessene Gradvolumen:

$$\frac{z_0(\gamma-\beta)}{1+100\beta}$$
.

Das Kapillarvolumen von T Grad, gemessen bei o<sup>0</sup>, ist also:

$$\frac{v_0(\gamma-\beta)T}{1+100\beta}.$$

In derselben Umgebung, in der das Instrument die für Kaliber, Gradwert, Eispunktslage und Druck korrigierte Angabe T macht, sei nun t die gleichfalls korrigierte Angabe eines beliebigen zweiten Quecksilber- oder auch Gasthermometers. Sind dann  $\gamma_t$ ,  $\beta_t$  die mittleren Ausdehnungskoefficienten des Quecksilbers und der Glasart A von o $^0$  bis  $t^0$  in der Skala des zweiten Instrumentes, so lässt sich das soeben berechnete Kapillarvolumen auch darstellen durch:

$$\frac{v_0\left(\gamma_t-\beta_t\right)t}{1+\beta_t\cdot t}\cdot$$

Demnach ergiebt sich die Beziehung:

$$\frac{(\gamma - \beta) T}{1 + 100 \beta} = \frac{(\gamma_t - \beta_t) t}{1 + \beta_t \cdot t} \quad . \quad . \quad (1.)$$

Setzt man:

$$\frac{(\gamma_t - \beta_t) t}{1 + \beta_t \cdot t} = \varrho_t \quad . \quad . \quad (2.)$$

und insbesondere für 1000:

$$\frac{(\gamma - \beta) \cos}{1 + \cos \beta} = \varrho . \qquad (3.)$$

so geht (1.) über in:

$$T \Longrightarrow \frac{100}{\varrho} \varrho_t \quad \cdot \quad \cdot \quad (4.)$$

122. Relative Ausdehnung des Quecksilbers gegen Glas und umgekehrt. Die durch die Gleichungen (2.) und (3.) des vorhergehenden Artikels definierten Grössen  $\varrho_f$  und  $\varrho$  sind nach einer von Thiesen, Scheel und Sell angewandten Ausdrucksweise<sup>1</sup>) als relative Ausdehnung des Quecksilbers gegen Glas zu bezeichnen. Folgerichtig bilden dann:

$$\frac{(\beta_t - \gamma_t)}{1 + \gamma_t \cdot t} \stackrel{t}{=} \varrho'_t \quad . \quad . \quad (1.)$$

und für 1000:

$$\frac{(\beta - \gamma) 100}{1 + 100 \gamma} = \varrho' \quad . \quad . \quad (2.)$$

das Mass der relativen Ausdehnung von Glas gegen Quecksilber. Zwischen  $\varrho$  und  $\varrho'$  besteht die Beziehung:

$$\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho'} = -1$$

oder:

$$\varrho + \varrho' + \varrho\varrho' = 0, \dots (3.)$$

die auch für e, und e', gültig bleibt.

Ausserdem ist noch:

$$\frac{1 + \gamma_t \cdot t}{1 + \beta_t \cdot t} = 1 + \varrho_t$$

$$\frac{1 + \beta_t \cdot t}{1 + \gamma_t \cdot t} = 1 + \varrho_t$$

$$\frac{1 + \beta_t \cdot t}{1 + \gamma_t \cdot t} = 1 + \varrho_t$$
(4.)

Beobachtungen für  $t=100^{\circ}$ . Für die drei Thermometergläser: Normalglas  $16^{\rm III}$ , Borosilikatglas  $59^{\rm III}$  und Tonnelots verre dur haben Thiesen, Scheel und Sell die relative Ausdehnung  $\varrho'$  bestimmt²). Die Beobachtungen wurden mit fünf Dilatometern (Ausflussthermometern) ausgeführt, von denen je zwei aus Normalglas und verre dur, eins aus Borosilikatglas angefertigt war. Die mit Quecksilber gefüllten Dilatometer wurden abwechselnd den Temperaturen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  ausgesetzt und die zwischen diesen beiden Temperaturen ein- und austretenden Quecksilbermengen durch Wägung von Gläschen, die das Quecksilber aufnahmen, bestimmt. Da auch die Quecksilbermenge, die das Dilatometer bei  $0^{\circ}$  füllte, hinreichend genau bekannt war, so liess sich aus diesen Wägungen für die drei

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk. 16. 50. (1896.)

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk. 16. 55. (1896.)

Thermometergläser unmittelbar die relative Ausdehnung  $\varrho'$  und somit auch  $\varrho$  berechnen.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die für die beiden Dilatometer aus 16<sup>III</sup> gefundenen Werte

Dilatometer	$-\varrho'$	Q	100 γ
Nr. 1 aus 16HI	0.01552494	0,01576976	0,0182327
Nr. 2 ,,	0,01550211	0,01574620	0,0182091
Nr. 1 verre dur	0,01557575	0,01582220	0,0181934
Nr. 2 ,,	0,01557674	0,01582321	0,0181944
59 <sup>HI</sup>	0,01618236	0,01644854	0,0182570

von  $\varrho'$  weichen um 22.10<sup>-6</sup> von einander ab, während die mit ein und demselben Dilatometer ausgeführten Versuche den Wert von  $\varrho'$  auf etwa eine Einheit der sechsten Decimale sicher stellen. Es wird dies auf den Umstand zurückgeführt, dass das für die beiden Instrumente benutzte Glas bestimmt zwei verschiedenen Schmelzungen entstammte. Die beiden Dilatometer aus  $verre\ dur$  waren aus Teilen ein und derselben Glasröhre angefertigt; sie lieferten innerhalb der Genauigkeitsgrenze identische Werte von  $\varrho'$ .

Die letzte Spalte giebt den Ausdehnungskoefficienten des Quecksilbers an, wie er aus diesen Versuchen in Verbindung mit den früheren Beobachtungen über die Ausdehnung der drei Glasarten für sich  $^{1}$ ) hervorgeht. Für die Beurteilung dieser Zahlen ist der Umstand von Bedeutung, dass das Dilatometer Nr. 1 aus  $^{1}$ 6 und das aus  $^{5}$ 9 die beste Bürgschaft dafür boten, dass sie aus denselben Glasproben angefertigt waren wie die Kapillarröhren, an denen die Ausdehnungskoefficienten bestimmt wurden. Nimmt man darauf hin das Mittel aus dem ersten und letzten Werte von  $^{\gamma}$ , so erhält man:

$$\gamma = 0,000 \ 182 \ 45.$$

Diese Zahl stimmt mit den von Bosscha und von Wüllner aus Regnaults Beobachtungen errechneten nahezu überein.

Nachdem für ein Thermometerglas  $\varrho$  ermittelt ist, lässt sich nach der Gleichung (4.) des vorhergehenden Artikels auch sein  $\varrho_t$  in einer beliebigen thermometrischen Skala berechnen, soweit die Reduktion der Quecksilberthermometer aus der fraglichen Glasart auf diese Skala bekannt ist. So lässt sich  $\varrho_t$  für verre dur in der Skala des Wasserstoffthermometers nach den von Chappuis gefundenen Reduktionen der Tonnelotschen Thermometer auf die Wasserstoffskala bestimmen. Die von Thiesen, Scheel und Sell ausgeführte

<sup>1)</sup> Vgl. Art. 99.

Vergleichung von Thermometern aus 16<sup>III</sup>, 59<sup>III</sup> und *verre dur* unter einander <sup>1</sup>) gestattet, die gleiche Berechnung auch für die beiden Jenaer Thermometergläser vorzunehmen. Nun ist für alle drei Glasarten auch der Gang ihrer Ausdehnung von 0° bis 100° in der Wasserstoffskala bekannt <sup>2</sup>). Es bietet sich damit die Möglichkeit, den Ausdehnungsgang des Quecksilbers für das gleiche Intervall und in derselben Skala zu ermitteln. Diese Rechnung ist von den genannten Autoren ausgeführt <sup>3</sup>) und hat ergeben:

 $\gamma_t = 0,000 \ 181 \ 61 + 0,000 \ 000 \ 007 \ 8 \ t.$ 

Beobachtungen für Temperaturen über 100°. Die mit  $\varrho_t$  bezeichnete relative Ausdehnung hat A. Mahlke in der physikalischtechnischen Reichsanstalt für das zu hochgradigen Thermometern geeignete Borosilikatglas 59<sup>III</sup> bis zu 500° mit Dilatometern aus diesem Glase zu bestimmen gesucht 4). Die thermometerähnlichen Instrumente sollten zunächst soweit mit Quecksilber gefüllt werden, dass an der auf ihrer Kapillare angebrachten Skala die Ausdehnung des Quecksilbers zwischen 0° und 100° beobachtet werden konnte. Dann sollten nach Belieben Quecksilberfäden abgetrennt werden können, damit die Kapillare sich nach und nach auch zur Beobachtung der Ausdehnung des Quecksilbers zwischen 100° und 200°, 200° und 300° u. s. w. benutzen liesse. Wegen der Einrichtung, die dem oberen Ende der Dilatometer für diesen Zweck gegeben wurde, sei auf die von Mahlke mitgeteilte und durch Abbildung erläuterte Beschreibung verwiesen.

Im ganzen wurden drei mit I, II, III bezeichnete Instrumente dieser Art hergestellt. Ihre Kapillare trug auf einer Strecke von 20 cm Länge eine Millimetereinteilung. Alle drei wurden vor der Füllung 30 Stunden lang auf 530—540° erhitzt. Darauf wurde so viel Quecksilber eingefüllt, dass im Eisbade die Kuppe sich am untern Ende der Skala befand. Der übrige Raum wurde luftleer gemacht, um die Kalibrierung vornehmen zu können. Auf die Kalibrierung folgten die ersten Messungen der Fundamentalabstände an der Millimeterskala. Dann wurde, mit Rücksicht auf die beabsichtigte starke Erhitzung, I unter 16, II unter 8, III unter 24 Atmosphären Druck mit Kohlensäure gefüllt. 5) Um den Gasdruck bei

<sup>1)</sup> Vgl. Seite 302-303.

<sup>2)</sup> Vgl. Seite 240.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk. 16. 58. (1896.)

<sup>4)</sup> Ann. d. Phys. u. Chemie 53. 965. (1894.) Im Auszuge: Zeitschr. f. Instrumentenk. 15. 171. (1895.)

<sup>5)</sup> Später war I unter 8, II unter 16 Atm. gefüllt. Vgl. Ann. l. c. 977.

Beobachtungen in höheren Temperaturen konstant zu erhalten, war eine Kühlvorrichtung angebracht.

Als nach der Füllung mit Kohlensäure die Fundamentalabstände von neuem ermittelt wurden, zeigte sich kein grundsätzlicher Unterschied, woraus geschlossen wird, dass Quecksilber in seiner Ausdehnung zwischen o<sup>0</sup> und 100<sup>0</sup> durch Drucke bis zu 24 Atmosphären nicht merklich beeinflusst werde.

Nunmehr wurde ein Quecksilberfaden von solcher Länge abgetrennt, dass die Siedepunkte vom oberen Ende der Skala an das untere rückten. Dann wurde der Quecksilberstand bei 200° in Methylbenzoatdämpfen beobachtet. Erneute Abtrennung von Quecksilber brachte die Kuppe bei 200° an das untere Ende der Skala, worauf der Stand bei 290° in einem Salpeterbade ermittelt wurde. Diesen Intervallen von rund: 100°—200°, 200°—290° schlossen sich in gleicher Weise die weiteren an: 290°—350°, 350°—400°, 400°—450°, 450°—500°. Bei den drei letzten wurde ferner noch je ein Punkt in der Mitte eingeschaltet. Nur das mit II bezeichnete Dilatometer überstand die ganze Reihe der Beobachtungen, ohne Schaden zu nehmen.

Die genauen Temperaturen wurden an Quecksilberthermometern abgelesen und auf Grund der vorhandenen Reduktionen auf die Skala des Luftthermometers umgerechnet.

Berechnung der Versuche für Temperaturen über 100°. Die ursprüngliche Quecksilberfüllung eines der von Mahlke angewandten Dilatometer habe bei 0° das Volumen  $v_0$ . Ferner sei e das einer Einheit der Millimeterskala entsprechende Kapillarvolumen bei 100° und:

$$v_0 = Me$$
.

Der mit der ursprünglichen Füllung beobachtete Fundamentalabstand von  $o^0$  bis  $100^0$  umfasse n Skaleneinheiten; dann ist:

$$100 (\gamma - \beta) v_0 = n e.$$

Daraus ergiebt sich:

$$M = \frac{n}{100 (\gamma - \beta)} \quad . \quad . \quad (5.)$$

Nun werde eine Quecksilbermenge abgetrennt, die bei o $^0$  das Volumen  $\mu e$  hat; dann ist das Volumen der noch bleibenden Füllung bei o $^0$  gleich:

$$(M-\mu)e$$
.

Mit dieser Füllung wird das Dilatometer einmal auf die in der Nähe von  $100^{\circ}$  liegende Temperatur  $t_1$  und dann auf die in der Nähe von  $200^{\circ}$  liegende Temperatur  $t_2$  erhitzt; beide sind in der Skala des Luftthermometers bestimmt. Die einer Einheit der Milli-

meterskala entsprechenden Kapillarvolumina bei diesen beiden Temperaturen seien  $e_1$  und  $e_2$ . Die Ausdehnungskoefficienten  $\gamma_1$  und  $\beta_1$  mögen für das Intervall von o $^0$  bis  $t_1$  gelten, ebenso  $\gamma_2$  und  $\beta_2$  für das von o $^0$  bis  $t_2$ . Dann sei:

$$\begin{split} (M-\mu) \cdot e \cdot (\gamma_1 \cdots \beta_1) \, t_1 &= n_1 \, c_1 \\ (M-\mu) \cdot c \cdot (\gamma_2 - \beta_2) \, t_2 &= n_2 \, e_2 \, . \end{split}$$

Ist nun noch:

$$\begin{array}{l} e = e_0 \, (1 \stackrel{!}{+} \, 100 \, \beta) \\ e_1 = e_0 \, (1 \stackrel{!}{+} \, \beta_1 \, t_1) \\ e_2 = e_0 \, (1 \stackrel{!}{-} \, \beta_2 \, t_2), \end{array}$$

so folgt aus den beiden vorhergehenden Gleichungen leicht:

$$n_2 - n_1 = (M - \mu) (1 + 100 \beta) (\varrho_2 - \varrho_1).$$

Demnach wird:

$$\varrho_2 - \varrho_1 = \frac{n_2 - n_1}{(M - \mu)(1 + 100 \beta)}$$
 (6.)

Die Differenz  $n_2-n_1$  ergiebt sich durch Subtraktion der für das Kaliber korrigierten Ablesungen an der Millimeterskala bei den Temperaturen  $t_2$  und  $t_1$ .

Hatte endlich der abgetrennte Quecksilberfaden bei 100 $^{\circ}$  die Länge von m Einheiten der Millimeterskala, so ist:

$$\mu = \frac{m}{1 + 100 \,\gamma} \quad . \quad . \quad (7 \, a.)$$

War dagegen der Faden von der angegebenen Länge bei der Temperatur  $t_1$  abgetrennt, so ergiebt eine einfache Rechnung die allgemeiner gültige Gleichung:

$$\mu = \frac{m}{(1 + \frac{m}{100 \, \beta)(1 + \varrho_1)}} \quad . \quad . \quad (7.)$$

Geht man genau in entsprechender Weise von der Temperatur  $t_2$  zur nächst höheren  $t_3$  über, nachdem bei  $t_2$  von neuem ein Quecksilberfaden abgetrennt ist, so lässt sich aus den hierbei gemachten Ablesungen nach den Gleichungen (5.), (6.) und (7.) die Differenz  $\varrho_3-\varrho_2$  berechnen, und so ist das Verfahren über die ganze Beobachtungsreihe fortzusetzen.

Bei der numerischen Rechnung benutzt Mahlke nach den Bestimmungen von Thiesen und Scheel den Wert:

$$1 + 100 \beta = 1,0017783$$

und den von Broch aus Regnaults Beobachtungen errechneten Betrag:

$$1 + 100 \gamma = 1,018 216 1.$$

Mit diesen Zahlen erhält man:

$$\varrho = 0.016409.$$

Hiernach berechnet Mahlke als nächstes Ergebnis seiner Versuche für die vorkommenden Temperaturintervalle die Grössen:

$$(\mathbf{1}+\mathbf{100}\,\beta)\,\frac{\varrho_k-\varrho_i}{t_k-t_i}=\frac{n_k}{(M-\mu)}\frac{n_i}{(t_k-t_i)}$$

Sie sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; an die Spitze tritt der Betrag:

$$(1 + 100 \beta) \frac{\varrho}{100} = \gamma - \beta = 0,000 164 38$$

als gültig für das Intervall von o 0-1000.

Von	$t_i$	bis	$t_k$	$(1+100\beta)\frac{\varrho_k-\varrho_i}{t_k-t_i}$
Von	0 0	bis	1000	0.000 16438
	99,43		199,69	16493
	201,43	**	289,44	17044
22	288,39	22	349,80	17698
2.2	353,9	* *	373,9	17691
**	373.9	5.5	397,7	17936
٠.	353,9	2.9	397,7	17820
	396,7	,,,	424,0	18318
**	424,0	33	452,2	19114
**	396,7	.,	452,2	18735
٠,	456,0	٠,	475,2	19304
٠,	475,2	,,	495,0	19358
,,	456,0	,,	495,0	19217

Hieraus werden zwei numerische Formeln abgeleitet, um  $\varrho_t$  als Funktion von t darzustellen.

Die erste ergiebt sich aus den Beobachtungen zwischen o° und 290° in folgender Weise. Wenn man:

$$(1 + 100 \beta) \frac{d \varrho_t}{d t} = a + b t + c t^2$$

setzt, so wird:

$$(1+100\beta)\frac{\varrho_{k}-\varrho_{i}}{t_{k}-t_{i}} = \frac{1}{t_{k}-t_{i}}\int_{t_{i}}^{t_{k}} (a+bt+ct^{2}) dt.$$

Führt man die Integration aus und setzt die Beobachtungswerte ein, so findet sich:

$$10^{6} \cdot a = + 165.873$$
  
 $10^{6} \cdot b = - 0.0478$   
 $10^{6} \cdot c = + 0.0002669$ .

Daraus folgt:

$$10^6 \cdot (1 + 100 \beta) \varrho_t = 165,873 t - 0,0239 t^2 + 0,000 088 97 t^3$$
.

Für die höheren Temperaturen wird in ganz entsprechender Weise verfahren, nur dass hier eine viergliedrige Formel zu Grunde gelegt und deren vier Koefficienten aus den Beobachtungen zwischen 200 und 500 nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt werden. Das Ergebnis ist:

$$(1 + 100 \beta) \varrho_t = 0.032931 + 10^{-6} \cdot 161.544 (t - 200) + 10^{-8} \cdot 12.89 (t - 200)^2 + 10^{-10} \cdot 4.858 (t - 200)^3 + 10^{-12} \cdot 0.8489 (t - 200)^4.$$

In der nächstfolgenden Tabelle sind die aus den beiden letzten Gleichungen berechneten Werte von (1 + 100  $\beta$ )  $\varrho_t$  und daneben die von  $\varrho_t$  aufgeführt.

, t	$(1 + 100 \beta) \varrho_t$	$\varrho_t$
100 0	0,016437	0,016408
200	0,032931	0,032873
300	0,049974	0,049885
325	0,054397	0,054300
350	0,058853	0,058749
375	0,063342	0,063230
400	0,067868	0,067748
425	0,072446	0,072317
450	0,077098	0,076961
475	0,081857	0,081712
500	0,086754	0,086600

Reduktion der Angaben hochgradiger Thermometer aus Borosilikatglas auf die Skala des Luftthermometers. Aus den für  $\varrho_f$  gefundenen Werten lässt sich nach der Gleichung (4.) des vorhergehenden Artikels die Angabe T eines Quecksilberthermometers aus dem Borosilikat  $59^{\rm HI}$  für die mit dem Luftthermometer bestimmte Temperatur t berechnen. Mahlke findet:

t	T	t	T	t	T
0 0 100 200 300	0 <sup>0</sup> 100 200,4 304,1	325° 350 375 400	330,9 <sup>0</sup> 358,1 385,4 412,3	425° 450 475 500	440,7 ° 469,1 498,0 527,8

Hiernach würde die Reduktion für 200 nur — 0,4 betragen, während Grützmacher und Lemke durch mittelbare Vergleichung mit dem Luftthermometer — 0,7 erhalten haben 1).

<sup>1)</sup> Vgl. Seite 312 und 313. Hovestadt, Jenaer Glas.

Um einen genaueren Einblick zu gewinnen, kann man die erste Beobachtungsreihe von Mahlke, die sich auf das Intervall von  $t_1$  bis  $t_2$  erstreckt, für die drei Dilatometer I, II, III getrennt berechnen. Zu dem Zwecke leitet man leicht aus den Gieichungen (5), (6) und (7) a) die Beziehung her:

$$T_2 = 100 \frac{n_2 - n_1}{n + m \, \rho'} + T_1 \quad . \quad . \quad (8.)$$

Bei den folgenden Temperaturen  $t_2$  und  $t_1$  wurden die daneben stehenden Ablesungen des Quecksilberstandes an der Millimeterskala gemacht:

	In	I	In	II	In III		
$t_2$ $t_1$	199,92 ° 99,51	168,08 16,73	199,63 ° 99,50	172,40	199,53 ° 99,27	172,58	

Daraus ergeben sich unmittelbar die Differenzen  $n_2-n_1$ ; ausserdem der Quecksilberstand für 100°. Aus diesem, der ursprünglichen Lage des Eispunktes und dem ursprünglichen Fundamentalabstande n berechnet sich leicht m. So findet man:

	In I	In II	In III
100 ° Eispunkt	17,74 0,15 152,47	13,31 0,05 161,35	13,29 6,42 162,15
m	135,15	148,09	155,28

Die von Mahlke benutzten Zahlen:

$$\gamma = 0,000 \ 182 \ 161$$
 $\beta = 0,000 \ 017 \ 783$ 

liefern:

$$\varrho' = -0.016144$$
.

Endlich kann für  $T_1$  unbedenklich  $t_1$  gesetzt werden, da der Unterschied zwischen beiden sicher noch nicht 0,001  $^0$  erreicht. Demnach erhält man:

I II III
$$t_2 = 199.9^{\circ} 199.6^{\circ} 199.5^{\circ}$$

$$T_2 = 200.2 200.1 199.8$$

$$T_2 - t_2 = 0.3 0.5 0.3$$

Diese Zahlen ändern sich nicht, wenn man mit Thiesen, Scheel und Sell  $\varrho' = -0.01618236$  setzt. Demnach erreicht das Maximum der von Mahlke gefundenen Korrektionen bei 200 o noch nicht den von Grützmacher und Lemke ermittelten Betrag.

Ob die Unterschiede zwischen den mit den drei Dilatometern erhaltenen Ergebnissen wenigstens zum Teil darauf zurückzuführen sind, dass die Instrumente aus Glasproben verschiedener Schmelzungen hergestellt waren, lässt sich nicht beurteilen, da hierüber nichts mitgeteilt ist.

Im Anschluss an die von ihm berechnete Tabelle macht Mahlke noch Angaben über die Herstellung der Skalen bei hochgradigen Thermometern aus Borosilikatglas 1).

123. Tafeln zur Reduktion der Angaben von Quecksilberthermometern aus  $16^{\rm III}$ ,  $59^{\rm III}$  und verre dur auf die Wasserstoffskala. Die Beziehung zwischen den Ablesungen  $t_T$  an Thermometern aus Tonnelots verre dur und den Ablesungen  $t_H$  an der als international gültig angenommenen Wasserstoffskala hat Chappuis<sup>2</sup>) durch die Gleichung dargestellt:

$$10^{-3}(t_H - t_T) = -0,109 210 37 (100 - t) t$$

$$+5,892 859 7 \cdot 10^{-4} (100^2 - t^2) t$$

$$-1,157 732 47 \cdot 10^{-6} (100^3 - t^3) t.$$

Dieser Gleichung hat K. Scheel<sup>3</sup>) die Form:

$$t_H - t_T = \frac{(100 - t)t}{100^2} (-0.61859 + 0.0047351t - 0.000011577t^2) . . . (1.)$$

gegeben und sie dann auch zur Reduktion von Thermometern aus den beiden Jenaer Gläsern  $16^{\rm III}$  und  $59^{\rm III}$  auf die Wasserstoffskala benutzt.

Nach den von Thiesen, Scheel und Sell ausgeführten Vergleichungen von Thermometern aus den angegebenen drei Glasarten, über die im Art. 118 berichtet ist, gelten nämlich, in den dort angewandten Bezeichnungen, die folgenden zwei Reduktionsgleichungen:

$$t_T - t_{16} = -0.0518 \frac{(100 - t) t}{100^2}$$
  
 $t_T - t_{59} = +0.3077 \frac{(100 - t) t}{100^2}$ 

wobei t ohne wesentlichen Fehler in einer der drei Skalen verstanden werden darf.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk. 15. 178.

<sup>2)</sup> Trav. et mém. du bur. internat. d. poids et mesures 6. 116. (1888.)

<sup>3)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 58. 168. (1896.)

Verbindet man diese beiden Gleichungen mit (1.), so folgt:

$$t_{II} - t_{16} = \frac{(100 - t)t}{100^2} (-0.67039 + 0.0047351t - 0.000011577 t^2) . . . (2.)$$

und

$$t_H - t_{59} = \frac{(100 - t)t}{100^2} (-0.31089 + 0.0047351t - 0.000011577t^2) . . . (3.)$$

Nach den Formeln (1.), (2.), (3.) sind die folgenden Reduktionstafeln berechnet.

Werte von  $t_{\scriptscriptstyle T}-t_{\scriptscriptstyle H}$  in tausendstel Grad.

Grad         O         I         2         3         4         5         6         7         8         9           O         O         6         I2         I8         23         28         33         38         43         47           10         51         56         59         63         67         70         73         76         79         82           20         85         87         89         91         93         95         97         98         100         101           30         102         103         104         105         106         106         107         107         107         107           40         107         107         107         106         106         106         105         104         104           50         103         102         101         100         98         97         96         95         93         92           60         90         89         87         85         84         82         80         78         76         74           70         72         70         68         66         64         <						_					
10         51         56         59         63         67         70         73         76         79         82           20         85         87         89         91         93         95         97         98         100         101           30         102         103         104         105         106         106         107         107         107         107           40         107         107         107         107         106         106         105         104         104           50         103         102         101         100         98         97         96         95         93         92           60         90         89         87         85         84         82         80         78         76         74           70         72         70         68         66         64         62         59         57         55         52           80         50         48         45         43         41         38         36         33         31         28           90         26         23         21         18         16 <th>Grad</th> <th>0</th> <th>I</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> <th>5</th> <th>6</th> <th>7</th> <th>8</th> <th>9</th>	Grad	0	I	2	3	4	5	6	7	8	9
	10 20 30 40 50 60 70 80	51 85 102 107 103 90 72 50 26	56 87 103 107 102 89 70 48	59 89 104 107 101 87 68 45	63 91 105 107 100 85 66 43	67 93 106 107 98 84 64 41	70 95 106 106 97 82 62 38	73 97 107 106 96 80 59 36	76 98 107 105 95 78 57	79 100 107 104 93 76 55 31	82 101 107 104 92 74 52 28

Werte von  $t_{16} - t_H$  in tausendstel Grad.

				.0 /						
Grad	0	I	2	3	4	5	6	7	8	9
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90	0 56 93 113 120 116 103 83 58 30	7 61 96 114 120 115 101 81 56 27	13 65 98 115 120 114 99 78 53 24	19 69 100 116 120 113 97 76 50 21	25 73 103 117 119 111 95 74 48 18	31 77 105 118 119 110 94 71 45	36 80 107 119 118 109 92 69 42 12	41 84 109 119 118 107 90 66 39	47 87 110 119 117 106 87 64 36 6	51 90 112 120 116 104 85 61 33

Werte von  $t_{59} - t_H$  in tausendstel Grad.

Grad 0 I 2 3 4 5 6 7 8	9
O         O         3         6         9         II         14         16         18         20           IO         24         25         27         28         30         3I         32         33         34           20         35         36         36         37         37         37         38         38         38         38           30         38         37         37         37         36         36         35         35           40         34         33         32         32         3I         30         29         28         27           50         26         25         24         23         22         2I         20         19         18           60         16         15         14         14         13         12         11         10         9           70         8         7         6         5         5         4         3         3         2           80         I         0         0         0         I         I         I         I         I         I         I         I         I         I	22 35 38 34 27 17 8 1 — 2

Die Darstellungen (1.), (2.), (3.) gelten nach ihrer Ableitung für das Intervall von 0° bis 100°. Wendet man sie auch auf Temperaturen unter 0° an, so erhält man die in der folgenden Tafel aufgeführten Reduktionen, die jedoch wegen der Extrapolation mit grösserer Unsicherheit behaftet sind.

Grad	$t_H - t_T$	$t_H - t_{16}$	$t_H - t_{59}$
5	0,03 0	0,04 0	0,020
- 10	0,07	0,08	0,04
- 15	0,12	0,13	0,07
20	0,17	0,19	0,10
25	0,23	0,25	0,14
— 30	0,30	0.32	0,18
<del>- 35</del>	0,38	0,40	0,23

124. Kompensationsthermometer. Zwei Glasarten von ungleicher thermischer Nachwirkung lassen sich im Quecksilberthermometer so verwenden, dass die Nachwirkung der einen durch die der andern kompensiert wird. Man stellt für den Zweck das Thermometergefäss aus dem Glase von geringerer Nachwirkung her und bringt in das Quecksilbergefäss ein richtig bemessenes Volumen des Glases von grösserer Nachwirkung. Kompensationsthermometer dieser Art hat zuerst Schott anfertigen lassen. Einige mit den Instrumenten gewonnene Beobachtungsreihen hat W. Hoffmann mitgeteilt und zugleich die einfache Beziehung hergeleitet, die zwischen der Nullpunktsänderung eines Kompensationsthermometers und der Nachwirkungsgrösse der angewandten Glasarten besteht¹). Auch G. Müller in Ilmenau hat später einige Versuche mit Kompensationsthermometern veröffentlicht²) und die Einführung der Instrumente in die Praxis angebahnt.

Depressionsrest eines Kompensationsthermometers. Das äussere Gefäss eines Kompensationsthermometers sei aus einer Glasart angefertigt, die für Erwärmung von o $^0$  bis  $t^0$  den mittleren Nachwirkungskoefficienten  $\sigma$  hat. In das Gefäss sei das Volumen v einer zweiten Glasart eingeschmolzen, die denselben Ausdehnungskoefficienten wie die erste, aber den grösseren Nachwirkungskoefficienten  $\sigma$  aufweist. Die Quecksilberfüllung des Instrumentes habe das Volumen V und sein Gradvolumen sei g. Die Grössen v, V, g seien bei null Grad gemessen. Wenn dann das Thermometer nach Erwärmung auf  $t^0$  noch die in Graden ausgedrückte Depression  $\delta$  zeigt, so ist $^3$ ):

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenk. 17. 257. (1897.)

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angewandte Chemie 1898, Heft 2.

<sup>3)</sup> Vgl. Art. 114.

$$g\delta = (V+v)\sigma t - v\sigma' t. \quad . \quad . \quad . \quad (1.)$$

Ist nun  $\gamma$  der mittlere Ausdehnungskoefficient des Quecksilbers zwischen o  $^0$  und 100  $^0$  und  $\beta$  der kubische Ausdehnungskoefficient der beiden Glasarten in demselben Temperaturintervall, so ist:

$$g = \frac{V(\gamma - \beta)}{1 + 100 \beta}.$$

Wenn ferner zwei einfache Thermometer aus den beiden hier benutzten Glasarten nach dem Erwärmen auf  $t^0$  die in Graden gemessenen Depressionen d und d' zeigen, so ist nach der Gleichung (2.) des Art. 114:

$$\sigma t = \frac{\gamma - \beta}{1 + 100 \,\beta} \cdot d$$

$$\sigma' \cdot t = \frac{\gamma - \beta}{1 + 100 \,\beta} \cdot d',$$

und demnach wird aus der Gleichung (1.):

$$V\delta = (V+v) d - v d'$$

oder:

$$\delta = d - (d' - d) \frac{v}{V} \cdot \cdot \cdot \cdot (2)$$

Wenn nur entschieden werden soll, ob der Eispunkt eines Kompensationsthermometers nach Erwärmung auf  $t^0$  Depression, unveränderten Stand oder Anstieg zeigt, also  $\delta >$  0,  $\delta =$  0 oder  $\delta <$  0 ist, so wird die vorstehende Rechnung entbehrlich. Denn es leuchtet unmittelbar ein, dass diese drei Fälle der Reihe nach eintreten, jenachdem die Grösse:

$$(V+v)\sigma t - v\sigma' t$$

positiv, gleich null oder negativ ist.

Soll der zweite Fall eintreten, so muss hiernach:

$$\frac{V}{v} + 1 = \frac{d'}{d} \cdot \dots \quad (3.)$$

sein. Dann ist das Kompensationsthermometer für Erwärmung von  $o^0$  bis  $t^0$  in Bezug auf Nullpunktsänderung korrigiert.

Nach dem, was über den Gang der Depression bei Thermometern aus verschieden zusammengesetzten Glasarten bekannt ist, darf man erwarten, dass bei Glaspaaren, die sich für diese Kompensation eigenen, das Verhältnis  $d^\prime/d$  mit steigender Temperatur t wach se.

Wenn das zutrifft, so wird das Kompensationsthermometer nach dem Erwärmen auf niedrigere Temperaturen als t noch Depression,

nach dem Erwärmen auf höhere dagegen einen Anstieg des Eispunktes zeigen. Für jene ist es unterkorrigiert, für diese überkorrigiert.

Herstellung von Kompensationsthermometern. Bei den bisher ausgeführten Kompensationsthermometern ist für das äussere Thermometergefäss Jenaer Normalglas benutzt worden. Für die Kompensation wurde in Jena ein mit der Marke 335<sup>III</sup> bezeichnetes Glas erschmolzen, das folgende in Prozenten angegebene Zusammensetzung hat:

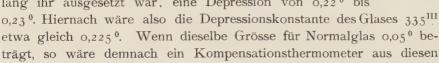
$$SiO_2$$
  $B_2O_3$   $MgO$   $Al_2O_3$   $As_2O_5$   $Na_2O$   $K_2O$   $Mn_2O_3$   $67,I$   $7,O$   $5,O$   $3,O$   $O,3$   $8,S$   $9,O$   $O,I$ .

Sein Ausdehnungskoefficient stimmt nahezu mit dem von 16<sup>HI</sup> überein, und sein Gehalt an Kali und Natron verbürgt eine starke thermische Nachwirkung.

Wollte man den inneren Glaskörper lose im Quecksilber des Thermometers schwimmen lassen, so würden da, wo er sich etwa an die Gefässwand anlegte, scharfe Winkel und, infolge der Kapillardepression des Quecksilbers, Hohlräume entstehen. Die beiden Gläser

müssen also verschmolzen werden und darum gleichen Ausdehnungskoefficienten haben. Auch an der Verschmelzungsstelle müssen, damit keine Hohlräume entstehen, scharfe Winkel vermieden werden. Die Gefässform, zu der man so gelangt ist¹), giebt die Fig. 27 wieder. Die Einbringung des kompensierenden inneren Glasstiftes und die Einhaltung des vorgeschriebenen Volumverhältnisses bietet nach Hoffmanns Angabe dem Glasbläser keine Schwierigkeit. Abweichend davon bemerkt Müller, dass die Aufgabe, das erwünschte Volumverhältnis zu treffen, erst nach Anwendung besonderer Vorsichtsmassregeln gelöst werden konnte²).

Beobachtungen. An einem aus dem Glase 335<sup>III</sup> für sich hergestellten Einschlussthermometer gewöhnlicher Konstruktion beobachtete Hoffmann, nachdem es auf die Siedetemperatur des Wassers erwärmt und eine halbe Stunde lang ihr ausgesetzt war, eine Depression von 0,22 0 bis



<sup>1)</sup> Hoffmann, l. c. 258.



<sup>2)</sup> l. c.

beiden Glasarten für Erwärmung auf 100 $^{\circ}$  zu korrigieren durch das Volumverhältnis:

$$\frac{V}{v} = 3.5.$$

Versuche, an denen sich dieser Schluss prüfen liesse, sind nicht ausgeführt; es ist überhaupt kein Kompensationsthermometer mit diesem Volumverhältnis hergestellt. Hoffmann hat im ganzen neun Instrumente untersucht, denen die folgenden Nummern und Volumverhältnisse beigelegt wurden:

Nr. 
$$64$$
  $66$   $62$   $71$   $73$   $61$   $65$   $67$   $68$   $V/v$   $6$   $6$   $8$   $8$   $8$   $10$   $10$   $10$   $10$ .

Aus den Zahlen geht hervor, dass die Thermometer sämtlich für erheblich höhere Temperaturen als 100° korrigiert waren. Um sie diesen aussetzen zu können, hatte man die Kapillaren mit einer luftleer gelassenen Erweiterung versehen. Vor den Beobachtungen wurden die Instrumente mehrere Tage hindurch über 300° erhitzt, wodurch der Eispunkt einen mehr oder weniger beträchtlichen Anstieg erfuhr.

Die Beobachtungen selbst begannen mit der Bestimmung des Eispunktes. Dann wurde etwa eine halbe Stunde hindurch auf Temperaturen in der Nähe von 300° erhitzt. Kurz darauf folgte wieder eine Eispunktsbestimmung, die an demselben und dem nächstfolgenden Tage wiederholt wurde.

Bei der Erwärmung der Thermometer auf 300  $^{0}$  destillierte Quecksilber aus dem unteren Gefässe in die obere Erweiterung und musste nach dem Erhitzen wieder zurückgeschafft werden. Infolgedessen sind die vor und nach dem Erhitzen beobachteten Eispunkte nicht vergleichbar, eine direkte Bestimmung der Grösse  $\delta$  wurde also nicht gewonnen. Immerhin ist aber aus den Versuchen von Hoffmann das Verhalten des Eispunktes während der auf eine Erhitzung folgenden Ruhezeit zu entnehmen. Freilich währte die Ruhe nur 7 bis 25 Tage, war also, mit Rücksicht auf die vorausgegangene starke Erhitzung, kurz. In allen Fällen ist der Eispunkt nach dem ersten Ruhetage und dann wieder am Schlusse der Ruhezeit angegeben  $^{1}$ ).

Bei 7 Versuchen mit den Thermometern Nr. 64 und 66 war einmal nach 11 Tagen der Eispunkt unverändert; im übrigen hatte er nach 7 bis 18 Tagen sich um 0,010 bis 0,050 gesenkt. Es ist hiernach wohl nicht zweifelhaft, dass Kompensationsthermometer aus

<sup>1)</sup> l. c. 259.

den beiden Glasarten 16<sup>III</sup> und 335<sup>III</sup> für Erwärmungen auf etwa 300° durch das Volumverhältnis V/v=6 überkorrigiert werden.

Aus den Beobachtungen an Nr. 62, 71, 73 lässt sich dieser Schluss für das Volumverhältnis V/v=8 nicht mehr mit gleicher Sicherheit ziehen. Bei Nr. 62 stieg der Eispunkt nach dem ersten Erhitzen in einem Tage um 0,01° an und war nach 18 Tagen wieder auf seinen ursprünglichen Stand zurückgesunken. Dieser Gang erscheint verständlich, wenn man beachtet, dass die thermische Nachwirkung im Glase 16<sup>III</sup> rascher wieder verschwindet als in 335<sup>III</sup>. In 4 Fällen wurde in 7 bis 25 Tagen keine Bewegung des Eispunktes beobachtet, in 4 weiteren dagegen war nach 7 bis 18 Tagen der Eispunkt um je 0,02° gesunken.

Die Erwartung, dass hiernach die Thermometer Nr. 61, 65, 67, 68 mit dem Volumverhältnis V/v=10 sich als mehr oder weniger unterkorrigiert erweisen würden, findet in den Beobachtungen keine Bestätigung, da diese hier noch ähnliche Ergebnisse liefern wie in der vorhergehenden Gruppe. Eine Nachprüfung darüber, mit welchem Grade von Genauigkeit die beabsichtigten Volumverhältnisse wirklich erreicht waren, scheint nicht stattgefunden zu haben.

Nimmt man, unter Vorbehalt, an, dass die thermische Nachwirkung der Gläser 16<sup>III</sup> und 335<sup>III</sup> für Erwärmung auf 300° durch das Volumverhältnis V/v=9 kompensiert werde, so ist nach der Gleichung (3.) das Nachwirkungsverhältnis für diese Temperatur d'/d= 10, also zwei bis drei mal so gross als für 100°. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, dass der endgültige Wert der Depressionskonstanten von Thermometern aus 335<sup>III</sup> grösser ausfallen wird als der vorläufig bestimmte.

Glasarten von verschiedener Zusammensetzung. Der Versuch, nähere Beziehungen zwischen der elastischen Nachwirkung des Glases und seiner chemischen Zusammensetzung aufzufinden, ist von Gust. Weidmann unternommen¹). Seine Beobachtungen erstrecken sich auf 13 verschiedene Glasarten. Die 12 ersten, in der Jenaer Schmelzerei dargestellt, sind sämtlich im vorhergehenden (S. 266) unter den thermometrischen Gläsern bereits angeführt, und zwar unter den Bezeichnungen: II, IV, V, VII, VIII, X, XI, XIX, XXII, 16<sup>III</sup>, 17<sup>III</sup>, 18<sup>III</sup>. Als letztes kommt hinzu ein Thüringer Glas von der Zusammensetzung:

I) Ueber den Zusammenhang zwischen elastischer und thermischer Nachwirkung des Glases. Dissert. Jena. 1886.

$Si()_2$	$Na_2O$	$K_2O$	CaO	$Al_2O_3$
68,69	5,87	7,32	$15,72^{1}$	2,11.

Die von Weidmann benutzte Definition der elastischen Nachwirkung ist eine von Abbe herrührende Weiterbildung der Auffassung, wonach von einer vorhergegangenen Deformation gewissermassen ein Rest hinterbleibt, den der sich selbst überlassene Körper nur allmählich zu beseitigen vermag. Es wird nämlich das Verhältnis des zu einer bestimmten Zeit noch vorhandenen Restes zu der ursprünglichen Deformation als Mass der elastischen Nachwirkung betrachtet.

Biegungsversuche. Die so definierte Nachwirkungsgrösse hat Weidmann in erster Linie an Glasstäben (Kapillarröhren), die durch Biegung deformiert waren, gemessen.

Die Versuchsanordnung war folgende. Nahe dem einen Ende wurde der Stab festgeklemmt; auf einer Schneide, die 58 mm von der Klemmstelle entfernt war, lag er lose auf. In der Nähe des anderen Endes wurde er durch ein an einem Faden hängendes Gewicht belastet. Die Dauer der Belastung betrug bei den endgültigen Versuchen 10 Minuten. An dem freien Ende des Stabes war eine feine Skala von 1 cm Länge befestigt, die sich bei der Biegung durch das Gesichtsfeld eines horizontal liegenden Mikroskopes bewegte. So konnte die Verschiebung in tausendstel Millimetern, mit einem Fehler von höchstens  $\pm$  0,0025 mm, gemessen werden. Die Biegungsrückstände wurden je 10, 20, 40, 60, 90, . . . . . Sekunden nach der Entlastung abgelesen.

Vorversuche ergaben zunächst, dass die in dem angegebenen Sinne verstandene Nachwirkungsgrösse unabhängig war sowohl von dem Betrage der ursprünglichen Biegung als auch von den Dimensionen der Stäbe. Sie ist demnach nur noch abhängig von der Natur des Glases und der Dauer der Belastung. Man erhält somit vergleichbare Zahlen, wenn man die Belastungsdauer ungeändert lässt. Dabei wurde freilich folgende Beobachtung gemacht. Ging man von einer geringen Belastung zu einer erheblich grösseren über, so zeigte die Nachwirkung zunächst einen Anstieg. Wurden aber mit der grösseren Belastung mehrere Versuche nach einander ausgeführt, so nahm die Nachwirkung wieder ab, erreichte nach etwa drei Versuchen den früheren Wert und behielt diesen dann dauernd bei. Das

I) Weidmann verzeichnet  $5.72\,^0/_0$  CaO; es ist angenommen, dass darin ein Druckfehler vorliege.

Umgekehrte trat ein beim Uebergange von grossen Biegungen zu kleinen.

Noch sind einige äussere Umstände zu erwähnen, von denen die Versuchsergebnisse wesentlich beeinflusst werden.

Versuchsreihen, die mit derselben Glasart bei verschiedenen, für die Versuchsdauer konstanten Temperaturen ausgeführt wurden, zeigten, dass Gläser sich verhalten wie Kautschuk: mit steigender Temperatur wird die Nachwirkung kleiner. Es war daher nötig, alle Beobachtungen, so weit möglich, bei derselben Temperatur vorzunehmen. Die lange Dauer der Untersuchung, machte die genaue Erfüllung dieser Forderung unmöglich.

Erwärmung und Erschütterung des entlasteten Stabes beschleunigten den Rückgang des Deformationsrestes.

Erschütterung (vermutlich auch Erwärmung) des belasteten Stabes vergrössert die Nachwirkung.

Ergebnisse der Biegungsversuche. Grösse und Verlauf der elastischen Nachwirkung, wie sie durch die beschriebenen Versuche ermittelt wurden, sind aus den beiden folgenden Tabellen zu ersehen.

Nachwirkung

	nach	IV	II	X	18111	V	XI	19111
20	Sekunden	0,0011	0,0018*	0,0027	,00036	0,0036	0,0038	0,0065
40	,,	06	08	21	24	28	25	
60	21	04	05	17	15	22	19	33
90	9.9	03	03	14	II	18	13	25
120	21			OI	08	14	09	19
180	**	_	_	08	05	10	05	14
	bei	11º	3 °	4 °	8 0	4 0	I 2 <sup>0</sup>	7 0

Nachwirkung

	nach	VIII	XIX	VII	Thür.Gl.	XXII	17111
20	Sekunden	0,0082	0,0085	0,0088	0,0106	0,0150	0,0323
40	7.9	57	57	73	95	138	259
60	,,	42	40	59	84	I 24	22 I
90	,,	30	27	. 47	75	113	185
120	11	22	19	37	66	94	157
180	**	14	11	23	57	85	128
	bei	100	40	3 °	I 0	16°	3 0

Bei den fünf letzten Gläsern wurde der Ablauf der Nachwirkung noch weiter verfolgt; das Ergebnis zeigt die folgende Tabelle.

Nachwirkung

nach	X12	ζ '	VII	Thür. Gl.	XXII	17111
3 Minute	n 0,00	11	0,0023	0,0057	0,0085	0,0128
5 ,,		05 !	14	39	75	96
7 ,,		_		_		79
10 ,,				2 I	54	57
15 ,,		-	_	_	42	32
bei	40	- 1	3 0	1 0	160	3 0

Piezometrische Versuche. Zwei der aufgezählten Glasarten, nämlich das Thüringer Glas und das Jenaer Normal-Thermometerglas 16<sup>III</sup> hat Weidmann auch auf ihre Nachwirkung nach Dilatation geprüft. Hierbei wurden zwei Thermometer benutzt. Das aus dem Thüringer Glase hergestellte hatte eine Kapillare von 0,27 mm lichter Weite und als Quecksilbergefäss eine Kugel von 36,2 mm Durchmesser; bei dem Normalglas-Thermometer waren die entsprechenden Durchmesser: 0,45 mm und 32,2 mm. Ein Grad der Temperaturskala hatte daher eine Länge von mehr als 12 cm.

Mit diesen beiden Instrumenten wurden nach folgender Anordnung Versuche ausgeführt. Der Deckel eines Piezometergefässes hatte zwei Oeffnungen. In der einen steckte die Manometeröhre, in der andern eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre, an der das oben offene Thermometer mit Siegellack befestigt war. Durch Erhöhung des Druckes in dem mit Wasser gefüllten Piezometer konnte dem Thermometergefäss eine Dilatation erteilt werden, die sich durch die Senkung der Quecksilberkuppe messen liess, falls man die Ausweitung der Kapillare und die Kompressibilität des Quecksilbers vernachlässigte. Die angewandten Drucke beliefen sich auf 1—10 Atmosphären; ihre Dauer wurde auf 10 Minuten bemessen, um die Beobachtungen mit den früher durch Biegungsversuche erhaltenen vergleichbar zu machen. Die Nachwirkung der Dilatation wurde mit Hilfe eines auf die Quecksilberkuppe eingestellten Mikroskopes abgelesen.

Die wichtigste Bedingung bei Versuchen dieser Art ist, dass sie bei konstanter Temperatur ausgeführt werden. Es wurde daher die Thermometerkugel leicht mit backendem Schnee umgeben. Da indessen die Dauer eines Versuches bis zu drei Stunden ansteigen konnte, so war ein Einfluss der Umgebung nicht ganz ausgeschlossen; er bildet die Hauptfehlerquelle. Dazu kommt, dass die Entspannung hier eine merkliche Zeit, etwa 10 bis 40 Sekunden, in Anspruch nimmt.

Entsprechend der oben angegebenen Definition für das Mass der Nachwirkung, bildet Weidmann auch hier das Verhältnis der zu bestimmten Zeiten nach der Entspannung noch vorhandenen Dilatation zu deren ursprünglichem Betrage. Er schliesst nun aus seinen Beobachtungen zunächst, dass dies Verhältnis bei ein und demselben Thermometer konstant sei, und stellt dann Biegungsnachwirkung und Dilatationsnachwirkung zusammen, wobei sich die hier folgende Uebersicht ergiebt.

	Zeit	Glas	16111	Thür. Glas		
	Zeit	Biegung	Dilatat.	Biegung	Dilatat.	
20	Sekunden	0,0065	0,0069	0,0106	0,0107	
40	,,	45	56	95	92	
60	**	33	45	84	85	
90	71	25	36	75	77	
120	٠,	19	29	66	66	
180	,,	14	20	57	57	
	bei	7 0	0 0	1 0	0 0	

Bei dem Thüringer Glase stimmen die Nachwirkungen nach den beiden Deformationen sehr gut überein. Weidmann neigt zu der Ansicht, dass bei dem Gase  $16^{\rm HI}$  die Uebereinstimmung durch grössere Beobachtungsfehler gestört sei.

Torsionsversuche. Endlich hat Weidmann an den beiden Gläsern 16<sup>III</sup> und 18<sup>III</sup> auch noch die Nachwirkung nach Torsion beobachtet. Die dabei benutzten Glasfäden wurden, bei konstanter Temperatur, 10 Minuten lang der Torsion ausgesetzt und dann entspannt. Der angewandte Apparat glich völlig dem von F. Kohlrausch beschriebenen; die Ablesungen geschahen mit Skala und Fernrohr. Innerhalb gewisser Grenzen wurde die von Kohlrausch beobachtete Proportionalität der ursprünglichen Torsion und des Torsionsrestes nach dem Entspannen bestätigt. Als Mass der Nachwirkung wurde das Verhältnis beider Grössen betrachtet. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Uebersicht mit den früher gewonnenen zusammengestellt.

_		(	Glas 16II	I	Glas	III8II	Thür. Glas	
	Zeit	Bieg.	Dilat.	Tors.	Bieg.	Tors.	Bieg.	Dilat.
20	Sekunden	0,0065	0,0069		0,0036	_	0,0106	0,0107
40	,,	45	56	0,0055	24	0,0024	95	92
60	,,	33	45	45	15	2 I	84	85
90	,,	25	36	36	ΙΙ	18	75	77
I 20	. 99	19	29	31	08	14	66	66
180	"	13	20	24	05	12	57	57
	bei	7 °	0 0	0 0	8 0	00	1 0	00

Diese Zahlen können, auch nach Weidmann's Auffassung, noch nicht als Nachweis dafür gelten, dass die Nachwirkungsgrösse von der Art der ursprünglichen Deformation unabhängig sei.

Darstellung des Ablaufes der Nachwirkung. Den zeitlichen Verlauf des Rückganges von Nachwirkungsdeformationen verschiedener Art hat F. Kohlrausch durch die Formel:

$$x = Ce^{-at^m}$$

wiedergegeben, in der x die zur Zeit t, gerechnet von dem Augenblicke der Entspannung, noch vorhandene Deformation bezeichnet. Die Formel muss auch gültig bleiben, wenn man unter x das Verhältnis des Deformationsrestes zur ursprünglichen Deformation versteht, soweit diese beiden Grössen unter sonst gleichen Umständen einander proportional sind. Es wird dadurch C eine von der Grösse der ursprünglichen Deformation unabhängige Konstante. An den beiden Glasarten V und VII sowie dem Thüringer Glase zeigt Weidmann, dass seine Biegungsbeobachtungen durch die vorstehende Formel gut dargestellt werden können; die Konstanten sind:

V	VII	Thür. Glas
C = 0,005980	0,016 04	0,01686
a = 1	I.	0,696 7
m = 0.573  I	0,5526	0,4167.

Die Torsionsbeobachtungen fügen sich auch leidlich der von Boltzmann entwickelten Theorie der Nachwirkung, die Ergebnisse der Biegungsversuche dagegen nicht.

126. Elastische Nachwirkung und chemische Zusammensetzung des Glases. Unter den 13 Glasarten, die Weidmann auf ihre elastische Nachwirkung geprüft hat, sind

4 Kaligläser: IV, V, XI,  $18^{III}$ ;

5 Natrongläser: II, VIII, X, 16<sup>III</sup>, XIX;

1 Lithionglas: VII;

3 Mischgläser: 17<sup>III</sup>, XXII, Thüringer Glas.

Als Mischgläser sind hier die Glasarten bezeichnet, die zugleich Kali und Natron enthalten.

Aus den im vorhergehenden Artikel mitgeteilten Beobachtungsergebnissen ist ersichtlich, dass die drei Mischgläser entschieden die grösste Nachwirkung zeigen. Unter sich bilden sie ein und dieselbe Reihenfolge, wenn man sie einmal nach der Grösse der Nachwirkung und dann nach dem Verhältnis des Natrongehaltes zum Kaligehalt ordnet:

		Thür. Glas	XXII	17111
Nachwirkung nach	20 Sek.	0,0106	0,0150	0,0323
	Natron	5,87	14	15
	Kali	7,32	14	10,9

Den drei Mischgläsern kommt das Lithionglas in der Grösse der Biegungsnachwirkung am nächsten.

Die Natrongläser erreichen in ihren höchsten Stufen eine Nachwirkung von derselben Grössenordnung wie das Lithionglas; doch geht der zeitliche Ablauf etwas rascher vor sich als bei diesem. In der Reihe dieser Gläser nimmt die Nachwirkung mit steigendem Natrongehalt zu, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Nachwirkung nach 20 Sek. 0,0018 0,0027 0,0065 0,0082 0,0085 Natrongehalt 
$$7^{0}/_{0}$$
  $8^{0}/_{0}$   $14^{0}/_{0}$   $15^{0}/_{0}$   $15^{0}/_{0}$  Temperatur  $3^{0}$   $4^{0}$   $7^{0}$   $10^{0}$   $4^{0}$ .

Zieht man die hier wieder beigefügten Beobachtungstemperaturen in Betracht, so wird es wahrscheinlich, dass die Nachwirkung bei VIII etwas grösser ist als bei XIX; auch erfolgt der Ablauf bei VIII etwas langsamer.

Bei den Kaligläsern ist der höchste Betrag, den die Nachwirkung erreicht, nur wenig mehr als die Hälfte von dem, der sich in der mittleren Stufe der Natrongläser findet. Ordnet man die Reihe nach steigendem Kaligehalt, so erhält man nicht zugleich die Reihe der ansteigenden Nachwirkung. Es ist auch nicht zu erwarten, dass die Uebereinstimmung bei gleichen Beobachtungstemperaturen eintreten würde, wie die folgenden Zahlen erkennen lassen:

	18111	IV	V	XI
Nachwirkung nach 20 Sek.	0,0036	0,0011	0,0036	0,0038
Kaligehalt	$9^{0}/_{0}$	$13,5^{0}/_{0}$	$16^{0}/_{0}$	$18^{0}/_{0}$
Temperatur	80	II 0	40	I 2 <sup>0</sup> .

127. Vergleich zwischen elastischer und thermischer Nachwirkung des Glases. Die Untersuchung von Weidmann, über die bisher berichtet ist, verfolgte als Hauptzweck die Beantwortung der Frage, ob es eine Beziehung zwischen elastischer und thermischer Nachwirkung des Glases gebe.

Nimmt man als Mass der thermischen Nachwirkung die im Art. 111 mitgeteilten Werte der Depressionskonstanten D und behält die

im Art. 126 eingeführte Gruppierung und Reihenfolge der auf elastische Nachwirkung untersuchten Glasarten unverändert bei, so erhält man die folgende Zusammenstellung.

Mischgläser: Thür. Glas XXII 
$$17^{\text{III}}$$
  $D = 0.50^{\circ}$   $1.05^{\circ}$   $1.06^{\circ}$  Lithionglas:  $D = 0.10^{\circ}$  Natrongläser: II X  $16^{\text{III}}$  VIII XIX  $D = 0.02^{\circ}$   $0.09^{\circ}$   $0.05^{\circ}$   $0.08^{\circ}$   $0.08^{\circ}$   $0.09^{\circ}$  Kaligläser:  $18^{\text{III}}$  IV V XI  $D = 0.05^{\circ}$   $0.08^{\circ}$   $0.09^{\circ}$   $0.09^{\circ}$ 

Diese Zahlen führen zu dem bereits früher¹) ausführlich erörterten Satze, dass Mischgläser grössere thermische Nachwirkung zeigen, als Glasarten mit nur einem Alkali. Wie im vorhergehenden Artikel gezeigt ist, gilt das auch für die elastische Nachwirkung. Indem man grosse Nachwirkungen als unvorteilhaft bezeichnet, kann man daher mit Weidmann den Satz aussprechen, dass "thermisch schlechtes" Glas auch "elastisch schlecht" sei, und umgekehrt.

Dieser Schluss ergiebt sich schon aus dem Vergleiche der Biegungsbeobachtungen mit den Depressionen. Genauere Beziehungen zwischen elastischer und thermischer Nachwirkung lassen sich dabei jedoch nicht erkennen. Um zu ermitteln, ob solche überhaupt vorhanden seien, hat Weidmann die oben beschriebenen piezometrischen Versuche unternommen. Dabei war folgender Gedankengang zu Grunde gelegt. Hat die Quecksilberfüllung eines Thermometers bei o° das Volumen  $v_0$  und ist  $\beta$  der mittlere kubische Ausdehnungskoefficient des Thermometerglases zwischen o° und 100°, so erfährt das Quecksilbergefäss beim Erwärmen von o° auf 100° die Ausdehnung  $v_0 \cdot$  100  $\beta$ . Ist ferner  $\gamma$  der mittlere Ausdehnungskoefficient des Quecksilbers in dem bezeichneten Temperaturintervall, so hat das Gradvolumen bei 100° die Grösse  $v_0$  ( $\gamma - \beta$ ). Demnach beläuft sich die angegebene Ausdehnung des Quecksilbergefässes auf:

$$n = \frac{100 \, \beta}{\gamma - \beta}$$

Grad. Ruft man nun durch inneren Druck eine elastische Ausdehnung des Thermometergefässes um gleichfalls n Grad hervor, so sollten die nach der thermischen und elastischen Ausdehnung beobachteten Vergrösserungsreste vergleichbar sein.

<sup>1)</sup> Vgl. Art. 111.

Wie schon angegeben ist, beschränkte sich das Ergebnis der piezometrischen Versuche indessen auf eine Bestätigung der Biegungsbeobachtungen.

An diese Erfahrung knüpft Weidmann einige Bemerkungen in dem Sinne, dass thermische und elastische Nachwirkung in der That nicht vergleichbar seien. Die elastische Nachwirkung werde in kurzer Zeit rückgängig, während die Depression nur langsam verschwinde. Auch seien nach Pernets Gesetz¹) die Depressionen proportional dem Quadrate der Temperatur, auf die erwärmt werde, wogegen die elastische Deformation Rückstände hinterlasse, die ihrem eigenen Betrage nur einfach proportional seien.

128. Zur Theorie der thermischen Nachwirkung des Glases. Eine befriedigende Erklärung für die an allen Quecksilberthermometern beobachtete Depressionserscheinung fehlt zur Zeit noch <sup>2</sup>). Während kein Zweifel darüber besteht, dass die Depression eine Vergrösserung des Quecksilberbehälters anzeigt, ist die Ursache dieser Vergrösserung unbekannt.

Unter diesen Umständen mag eine Ueberlegung zulässig erscheinen, die zwar nicht den Anspruch erheben kann, eine Theorie der thermischen Nachwirkung zu sein, die aber doch zu einer bestimmten Schlussfolgerung über die physikalischen Eigenschaften führt, von denen im zutreffenden Falle die Grösse der Depression abhängig sein müsste, und sich daher bis zu einem gewissen Grade an den vorhandenen Beobachtungen prüfen lässt.

Die thermische Nachwirkung, um die es sich hier handelt, umfasst eine Reihe von Erscheinungen, deren erste immer darin besteht, dass ein Glaskörper nach dem Erwärmen, etwa von o bis to, bei der konstanten Temperatur t nachträglich sein Volumen noch eine Zeit lang vergrössert. Der Vorgang lässt sich bequem verfolgen in Fällen, wo die Vergrösserung erheblich ist und lange andauert. Ein sehr geeignetes Beispiel dieser Art bieten die früher mitgeteilten Beobachtungen von Wiebe über die anhaltende Depression eines aus Thüringer Glas hergestellten Siedethermometers in Alkoholdampf 3). Die nachträgliche Vergrösserung hängt bei ein und demselben Glase

<sup>1)</sup> Vgl. Art 113.

<sup>2)</sup> In der Einleitung zu seiner Untersuchung über den Einfluss der Zusammensetzung des Glases auf die Depressionserscheinungen der Thermometer (Ber. d. Berl. Akadem. vom 29. November 1883) giebt R. Weber eine kurze Besprechung der bekannt gewordenen Erklärungsversuche.

<sup>3)</sup> Vgl. Art. 115. Hovestadt, Jenaer Glas.

nicht bloss von der Erwärmungstemperatur t, sondern auch von dem Gange der Erwärmung ab.

Die bezeichnete Erscheinung bildet den natürlichen Ausgangspunkt etwaiger Versuche zur Erklärung der thermischen Nachwirkung und soll daher hier auch vorzugsweise ins Auge gefasst werden.

Durch Erwärmen hervorgerufene Deformationen in der Wandung eines Hohlgefässes. Ein etwa kugeliges oder cylindrisches Hohlgefäss mit ursprünglich spannungsfreier Wandung werde einigermassen rasch von o° auf t° erwärmt. Es leuchtet ein, dass während der Dauer der Erwärmung die Gefässwand aus Schichten von verschiedener Temperatur bestehen wird. Denkt man sich die feste Verbindung zwischen diesen Schichten zunächst gelöst, so würden sie sich von einander entfernen, und zwar um so weiter, je grösser ihre Temperaturdifferenzen sind, und je grösser der thermische Ausdehnungskoefficient des Stoffes ist, aus dem sie bestehen. Erst nachdem alle Schichten die Temperatur t erreicht hätten, würden sie sich spannungsfrei an einander legen. Der Fassungsraum, den das Gefäss so erreichen würde, mag als sein normales Volumen bezeichnet werden.

Da die Schichten thatsächlich fest mit einander verbunden bleiben, so folgt, dass sie während des Erwärmens sich gegenseitig deformieren. Die äusseren erfahren Kompression, die inneren Dilatation; dazwischen wird es immer eine von elastischer Deformation freie Schicht geben.

Für die beiden erwähnten Gefässformen würden sich diese Deformationen berechnen lassen, wenn der thermische Ausdehnungskoefficient des Stoffes und seine Elasticitätszahl bekannt wären und über die Temperaturverteilung in den Schichten der Wandung eine bestimmte Voraussetzung gemacht würde.

Nachwirkung der Erwärmungsdeformationen. Es kann nicht zweifelhaft sein, dass die angegebenen elastischen Beanspruchungen der Wandschichten auch Nachwirkungen zur Folge haben werden.

Diese Nachwirkungen sind durch Deformationen hervorgerufen, die von fortgesetzter Temperatursteigerung begleitet waren, ein Umstand, der ihre Grösse und ihren Verlauf beeinflussen wird, und daher ihre Beurteilung sehr erschwert.

Für die Nachwirkung der Dilatation geben die im Art. 125 mitgeteilten Beobachtungen von Weidmann einen gewissen Anhaltspunkt, wenn man die für Biegungsdeformation ausgesprochene Vermutung auch hier gelten lässt, dass Erwärmung während der Dauer der Belastung die Nachwirkung verstärke.

Ueber Nachwirkungen, die in Gläsern durch Kompression hervorgerufen werden, liegen keine Messungen vor. Ob und in welchem Sinne sie durch Temperaturerhöhung während der Belastung beeinflusst werden, ist nicht bekannt.

Ueber das Verhältnis, in dem die beiden hier in Betracht gezogenen Nachwirkungen zu einander stehen, lässt sich also aus vorhandenen Beobachtungen nichts entnehmen.

Ueberdies ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass der thermische Ausdehnungskoefficient der verschiedenen Wandschichten durch die Beanspruchung auf Zug und Druck ein wenig verändert werde.

Einfluss der Nachwirkungen auf die Gefässgrösse. Es ist von vornherein unwahrscheinlich, dass die mit den verschiedenen und zum Teil entgegengesetzten Nachwirkungen behafteten Schichten der Gefässwand, nachdem sie alle die Temperatur t erreicht haben, sich bei dem normalen Volumen des Gefässes ins Gleichgewicht setzen und dabei dauernd verharren sollten. Dies würde bedeuten, dass der allmähliche Ausgleich der in der Gefässwand jetzt vorhandenen Spannungen ohne eine Aenderung des Gefässvolumens zustande käme. Sämtliche Bewegungen, die von den isoliert gedachten Schichten gemacht werden müssten, um die Gleichgewichtsform wieder herzustellen, würden dabei unterdrückt werden.

Im Gegenteil ist zu erwarten, dass das dauernd bei der Temperatur t erhaltene Gefäss erst nach einer gewissen Bewegung seiner Wände das normale Volumen und den spannungsfreien Zustand erreichen werde. Auch würde es nicht auffallend sein, wenn hierzu ein Hin- und Hergang der Gefässwand erforderlich wäre, weil dabei die natürlichen Bewegungen der mit entgegengesetzten Nachwirkungen behafteten Schichten zur Ausführung kämen.

Wegen des schon berührten Mangels an experimentellen Grundlagen lassen sich indessen diese Erscheinungen nicht mit Sicherheit als notwendig erweisen, und ihr Verlauf liesse sich nur vermuten, aber nicht bestimmt voraussagen.

Hypothese über die thermische Nachwirkung. Bei dieser Sachlage soll versuchsweise die Hypothese eingeführt werden, dass die vermuteten Erscheinungen wirklich eintreten und eben die thermometrische Depression hervorbringen. Man muss dann schliessen, dass sie folgenden Verlauf nehmen.

Nachdem die Temperatur t erreicht ist, verschwindet zunächst die Kompressionsnachwirkung der äusseren Schichten der Gefässwand

vollständig, und das Gefäss erreicht seine normale Grösse. Dann wird das normale Volumen überschritten, wobei die Dilatationsnachwirkung der inneren Schichten zur Geltung kommt. Die hierbei erreichte Grenze wird einerseits durch die Grösse der Nachwirkung selbst, andererseits durch den elastischen Widerstand der äusseren Wandschichten bestimmt. Nachdem die Ausdehnungsbewegung zum Stillstand gekommen ist, wird sie langsam rückläufig: die Nachwirkung der Dilatation verschwindet allmählich, und schliesslich wird wiederum das normale Volumen, aber jetzt mit spannungsfreier Gefässwand, erreicht.

Aus dieser Auffassung würde sich unmittelbar der Schluss ergeben, dass die Depressionsfähigkeit einer Glasart um so grösser sein müsste, je grösser ihr thermischer Ausdehnungskoefficient und ihre Dilatationsnachwirkung, je kleiner ihr Wärmeleitungsvermögen, ihr Elasticitätskoefficient (und ihre Elasticitätszahl) wären.

Prüfung an den Depressionskonstanten von Thermometergläsern. Die eben ausgesprochene Folgerung über die physikalischen Eigenschaften, von denen die durch rasches Erwärmen hervorgerufene Depression eines Quecksilberthermometers abhängt, lässt sich an den in üblicher Weise ermittelten Depressionskonstanten prüfen. Diese Grössen sind allerdings das Ergebnis einer Erwärmung mit darauf folgender Abkühlung. Indessen nach der Definition von Pernet gehört zu einer Ablesung am Quecksilberthermometer der unmittelbar nachher bestimmte Eispunkt, und nur dadurch, dass man diesen deprimierten Eispunkt der Temperaturmessung zu Grunde legt, lassen sich die korrigierten Angaben von Thermometern mit ungleicher Depressionsfähigkeit unter einander in befriedigende Uebereinstimmung bringen 1). Man muss daraus schliessen, dass die durch Erwärmen von o<sup>0</sup> bis 100<sup>0</sup> hervorgebrachte Depression durch die gleich nachher folgende Abkühlung von 1000 bis 00 nicht erheblich verändert werde. Es bedarf kaum der ausdrücklichen Bemerkung, dass dabei die Frage nach dem Verhalten eines depressionsfreien Thermometers bei rascher Abkühlung offen bleibt.

Ueber die hypothetisch ermittelten Bestimmungsstücke der einer Glasart eigentümlichen Depressionsfähigkeit ist nun folgendes zu bemerken.

Ein Zusammenhang zwischen Depression und der nach Biegung und Dehnung beobachteten elastischen Nachwirkuug ist von Weidmann erwiesen und in dem Satze ausgesprochen, dass thermisch

I) Vgl. z. B. Winkelmanns Handb. d. Phys. II. 2. 34.

schlechtes Glas auch elastisch schlecht sei und umgekehrt 1). Dass eine genauere Beziehung nicht gefunden werden konnte, wird erklärlich, wenn die Depression auch noch von anderen Eigenschaften des Glases abhängig ist.

Die Vermutung, dass ein kleiner Ausdehnungskoefficient die Depression vermindere, hat wohl schon längst bestanden. Sie wird durch einen rein äusserlichen Vergleich thermischer Ausdehnung mit elastischer Dilatation nahe gelegt. Bei der Besprechung der thermischen Nachwirkung von 16<sup>III</sup>, 17<sup>III</sup>, 18<sup>III</sup> hebt Weidmann die grossen Unterschiede in den Ausdehnungskoefficienten dieser drei Glasarten hervor²). Thatsächlich ist man bei dem Bestreben, die Depressionsfähigkeit zu vermindern, schliesslich zu Glasarten mit sehr kleinen Ausdehnungskoefficienten gelangt.

Auch das Wärmeleitungsvermögen ist schon vor langer Zeit mit der thermischen Nachwirkung in Verbindung gebracht worden. Unter Berufung auf ältere Versuche von Wild äussert Weidmann die Vermutung, dass "Körper, die ein besseres Leitungsvermögen besitzen, geringere thermische Nachwirkung zeigen"<sup>3</sup>). Dadurch werde es auch erklärlich, dass diese Nachwirkung bei Metallen gar nicht oder nur in ganz geringem Masse wahrnehmbar sei.

Wenn dabei, wie angenommen werden darf, nur an das innere Leitungsvermögen gedacht ist, so muss bemerkt werden, dass nach der hier zugelassenen Hypothese das Verhältnis der inneren Leitungsfähigkeit zur äusseren massgebend sein würde. Die beim Erwärmen eines Thermometergefässes auftretende Temperaturdifferenz zwischen der äusseren und inneren Seite der Gefässwand wird um so grösser ausfallen, je kleiner das innere Leitungsvermögen des Glases im Vergleich zu seiner Oberflächenleitung ist. Aus einer gelegentlichen Beobachtung von Weidmann scheint hervorzugehen, dass verschiedene Glasarten sich im äusseren Wärmeleitungsvermögen merklich unterscheiden können. Als nämlich durch Röhren aus 16<sup>III</sup>, 17<sup>III</sup>, 18<sup>III</sup> Wasserdampf geschickt wurde, um sie zu erhitzen, beschlugen sich 16<sup>III</sup> und 18<sup>III</sup> sofort, 17<sup>III</sup> dagegen nicht. Da aber gerade 17<sup>III</sup> hygroskopisch sei, fügt Weidmann hinzu, so dürfe man vielleicht vermuten, dass diese Erscheinung mit dem Wärmeleitungsvermögen der Gläser zusammenhänge<sup>4</sup>). In Bezug auf innere Leitungsfähigkeit nimmt aber 17<sup>III</sup> ohne Zweifel die mittlere Stellung unter den

<sup>1)</sup> Vgl. Seite 336.

<sup>2)</sup> Diss. 18.

<sup>3)</sup> Diss. 34.

<sup>4)</sup> Diss. 18,

genannten drei Gläsern ein. Man gelangt also zu dem auch ganz annehmbaren Schlusse, dass das hygroskopische Glas sich durch grosse äussere Wärmeleitungsfähigkeit auszeichne.

Die Vermutung, dass die Depressionsfähigkeit des Thermometerglases auch von seiner Elasticität abhänge, scheint bisher nicht ausgesprochen zu sein. Es ist also hauptsächlich zu prüfen, ob diese Abhängigkeit als wahrscheinlich betrachtet werden darf.

Für die vorzunehmende Prüfung ist die folgende Tabelle zusammengestellt. Sie enthält in der ersten Spalte die Nummern von Daneben sind unter  $\beta$  die kubischen Ausdehnungs-11 Gläsern. koefficienten angegeben; nur die von 16<sup>III</sup>, 17<sup>III</sup>, 18<sup>III</sup> sind beobachtet, alle anderen dagegen aus der chemischen Zusammensetzung der Gläser berechnet $^1$ ). In der dritten Spalte sind unter K die Werte für das innere Wärmeleitungsvermögen in absoluten C.-G.-S.-Einheiten verzeichnet; hier ist nur der Betrag für 16<sup>III</sup> beobachtet, die übrigen sind aus den Gewichtsprozenten berechnet, mit denen die verschiedenen Oxyde in den Gläsern vertreten sind<sup>2</sup>). Die vierte Spalte giebt die von Weidmann beobachteten Biegungsnachwirkungen (20 Sekunden nach der Entlastung) wieder. In der fünften Spalte stehen die Elasticitätskoefficienten; auch sie sind, mit Ausnahme des Wertes für 16<sup>III</sup>, aus der chemischen Zusammensetzung der Gläser berechnet $^3$ ). Unter D stehen in der letzten Spalte die nach Erwärmung auf 1000 beobachteten thermometrischen Depressionen.

Bei der Benutzung dieser Tabelle ist zu beachten: dass die bloss berechneten Werte unsicher sind; dass die Werte von K ausschliesslich die innere Wärmeleitungsfähigkeit angeben; dass die elastischen Nachwirkungen durch Biegung bei konstanter Temperatur hervorgerufen sind; endlich dass die Depressionen nicht streng ver-

Nr.	$\beta \cdot 10^7$	Y. 103	N· 104	E	D
II IV V VIII X XI 16111 17111 18111 XIX XXII	328 253 233 281 237 231 241 342 162 271 342	1,490 2,081 1,504 2,260 1,630 1,728 2,100 1,869 1,588 1,690 1,882	18 11 36 82 27 38 65 323 36 85 150	8490 6595 5980 6865 7180 7280 7543 6781 7810 8050 6454	0,02 0 0,08 0,09 0,08 0,09 0,09 0,05 1,06 0,05 0,07

<sup>1)</sup> Vgl. Art. 97.

<sup>2)</sup> Vgl. Art. 93.

<sup>3)</sup> Vgl. Art. 72.

gleichbar sind, weil sie nicht an gleichalterigen Instrumenten bestimmt wurden.

Hiernach wird man aus den Zahlen der Tabelle nur mit Vorsicht Schlüsse ziehen dürfen.

Gleichwohl scheint beim Vergleiche der beiden Gläser II und IV der Einfluss der Elasticität auf die Depression in augenfälliger Weise hervorzutreten. Das Kaliglas IV kommt dem Natronglase II in der elastischen Nachwirkung höchstens gleich. Es hat ausserdem sicher einen kleineren Ausdehnungskoefficienten und grössere Wärmeleitungsfähigkeit. Wenn trotzdem das Kaliglas beträchtlich grössere Depressionsfähigkeit zeigt, so geht daraus hervor, dass die thermische Nachwirkung durch die genannten drei Grössen noch nicht vollständig bestimmt wird. Nun hat aber das Natronglas II einen ungewöhnlich grossen Elasticitätskoefficienten, während IV nur einen mittleren Betrag aufweist. Man gelangt also zu einer befriedigenden Erklärung, wenn man diese beiden Werte noch als weitere Bestimmungsstücke der Depressionsfähigkeit zulässt.

Auch der Vergleich von VIII mit XIX spricht zu Gunsten der Schlussfolgerung, dass die Zunahme des Elasticitätskoefficienten eine Abnahme der thermischen Nachwirkung herbeiführe.

Die Bedeutung des Wärmeleitungsvermögens tritt u. a. beim Vergleiche von VIII mit X hervor.

Der Vergleich der Gruppe V, X, XI mit 18<sup>III</sup> lässt die Rolle des thermischen Ausdehnungskoefficienten, neben der des Elasticitätskoefficienten, erkennen. Innerhalb der erstgenannten Gruppe sollte freilich V die grössere Depression aufweisen, falls nicht etwa die errechneten Bestimmungsstücke mit erheblichen Fehlern behaftet sind.

Vergleiche dieser Art lassen sich leicht vermehren. Sie fallen in ganz überwiegender Zahl zu Gunsten der hier zu prüfenden Hypothese aus oder lassen sich wenigstens im Sinne dieser Hypothese deuten.

Man könnte versuchen, hier eine naheliegende Betrachtung anzuschliessen über die in einer ursprünglich spannungsfreien Gefässwand durch rasche Abkühlung hervorgerufene Deformation und deren Nachwirkung, sowie endlich über den Erfolg, der von einer Erwärmung mit darauf folgender Abkühlung zu erwarten sein würde. Es fehlt jedoch vollständig an Beobachtungen, auf die sich diese Ueberlegung stützen könnte.

129. Thermisch-elastische Nachwirkung. In dem Art. 73 über die Elasticität des Glases bei höheren Temperaturen musste hereits kurz auf die von Winkelmann beobachtete Erscheinung hingewiesen werden, dass die Gläser nach vorausgegangener Erwärmung grössere Elasticitätskoefficienten aufweisen als vor der Erwärmung. Zur Erläuterung teilt Winkelmann eine Beobachtungsreihe für das Glas 23 mit<sup>1</sup>). Nachdem dessen Elasticitätskoefficient am 26. April 1894 bestimmt war, wurde es am 27. April bis 380° erwärmt; infolgedessen fand sich am 28. April ein grösserer Elasticitätskoefficient, der aber schon am 29. April einen kleinen Rückgang aufwies und am 19. Mai beinahe wieder auf seinen ursprünglichen Wert gesunken war. Am 19. Mai erfolgte eine zweite Erwärmung auf 480°; auch hiernach war das Glas am 30. Mai fast wieder auf seinen ursprünglichen Elasticitätskoefficienten zurückgegangen. Nachdem es aber am 30. Mai wiederum bis 480° erhitzt war, zeigte es vom 1. bis zum 14. Juni einen konstanten Elasticitätskoefficienten.

Die in dieser Weise nach mehrfachen Erwärmungen konstant gewordenen Elasticitätskoefficienten sind in der folgenden Tabelle unter der Ueberschrift "nach dem Erwärmen" für 23 Glasarten mitgeteilt. Die vor und nach dem Erwärmen gefundenen Werte beziehen sich auf die Temperatur von 20°; beide sind in kg/mm² ausgedrückt. Die unter W. stehenden Nummern gelten in der Winkelmannschen Zählung²).

Der Unterschied zwischen den vor und nach dem Erwärmen gefundenen Werten bewegt sich zwischen  $0,1^{0}/_{0}$  und  $4,6^{0}/_{0}$ . Die in Prozenten angegebenen Differenzen dürfen jedoch nicht ohne weiteres

W.	Vor dem Erwärmen	Nach dem Erwärmen	Diffe- renz	W.	Vor dem Erwärmen	Nach dem Erwärmen	Diffe- renz
19 21 22 23 24 25 26 28 29 30 31 32	7540 5468 4906 7992 5426 6766 5461 6599 6638 6014 6373 5843	7672 5606 5023 8146 5433 6983 5505 6669 6650 6159 6441 5885	1,8°/ <sub>0</sub> 2,5 2,4 1,9 0,1 3,2 0,8 1,1 0,2 2,4 1,1 0,7	33 34 35 38 84 85 86 87 88	5477 7180 7314 7465 7401 74163) 60973) 7971 7461 7180 65723)	5494 7349 7524 7649 7564 7589 6218 8340 7551 7234 6687	0,3°/ 2,3 2,9 2,5 2,2 2,3 2,0 4,6 1,2 0,7 1,7

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 61. 114. (1897.) In vorstehendem Artikel tragen die aufgeführten Glasarten wieder die Nummern der Winkelmannschen Zählung (Art. 67).

<sup>2)</sup> Der für das Glas 19 früher (Art. 72) mitgeteilte Wert 7563 ist das Mittel aus Beobachtungen an drei Stäben, deren einer den Betrag 7540 lieferte.

<sup>3)</sup> Das Glas war schon vor der ersten Beobachtung im Erwärmungsapparat gewesen.

zur Charakteristik der Glasarten benutzt werden, da die Gläser nicht gleich hoch erwärmt wurden.

Die nach wiederholtem Erwärmen vorläufig konstant gewordenen höheren Elasticitätskoefficienten erhalten sich nicht dauernd. Untersucht man die Gläser lange Zeit nach der letzten Erwärmung, so findet man wieder kleinere Werte, die schliesslich ganz auf die vor der Erwärmung beobachteten zurückgehen. Dieser vollständige Ablauf der thermisch-elastischen Nachwirkung erfolgte z. B. bei dem Glase 19 in etwa 16 Monaten, bei 85 und 87 in rund 10 Monaten.

Die thermisch-elastische Nachwirkung ist keineswegs als eine den Gläsern eigentümliche Erscheinung zu betrachten. Winkelmann hat sie später in hervorragendem Masse auch beim Platin beobachtet<sup>1</sup>). Eine Platinlamelle von ähnlichen Dimensionen, wie sie bei den untersuchten Gläsern gewählt waren, zeigte vor der Erwärmung bei 20° den Elasticitätskoefficienten 16926 kg/mm². Nach mehrfachen Erwärmungen war der Koefficient auf den Betrag 18380 gestiegen. Diese Zunahme ist beträchtlich grösser als die bei den Gläsern beobachtete. Nach einer Ruhe von 10 Monaten war der Elasticitätskoefficient auf den Wert 17516 zurückgegangen, worauf er dann in den folgenden 4 Monaten kaum eine weitere Abnahme erfuhr.

Die beschriebene Erscheinung kann nicht etwa eine Folge der Volumvergrösserung sein, die man gewöhnlich schlechthin als thermische Nachwirkung zu bezeichnen pflegt. Die genannte Volumvergrösserung ist hierfür zu klein, wie Winkelmann schon bei der Mitteilung seiner Beobachtungen an Gläsern gezeigt hat. Die am Platin gemachten Beobachtungen bestätigen seinen Schluss vollkommen. Denn an einem Thermometer mit Platingefäss und angeschmolzener Glasröhre, wie es L. Marchis hergestellt hat²), liess sich nach dem Erwärmen bis 100° eine Depression überhaupt nicht mit Sicherheit nachweisen.

Die bei gespannten Gläsern durch andauerndes Erwärmen auf höhere Temperaturen hervorgerufenen Volumverminderungen ³) können, wie Winkelmann gleichfalls bemerkt, noch weniger zur Erklärung herangezogen werden, da sie eine scheinbare Verkleinerung des Elasticitätskoefficienten zur Folge haben würden.

Es handelt sich demnach um eine wirkliche und nicht um eine nur scheinbare Vergrösserung des Elasticitätskoefficienten. Als

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 63. 117. (1897.)

<sup>2)</sup> Journ. de phys. (3.) 4. 217. (1895.)

<sup>3)</sup> Vgl. Seite 296.

nächstliegende Vermutung über ihre Ursache erwähnt Winkelmann die, dass in dem gut gekühlten Glase durch die Erwärmung und schnelle Abkühlung Spannungen erzeugt seien, die vorher noch nicht da waren. Nur können dann diese Spannungen nicht von der Art sein, wie sie durch rasche Kühlung eines bis zum Erweichen erhitzten Glases hervorgebracht werden. Denn Winkelmann und Schott haben, in Uebereinstimmung mit Versuchen von Quincke, gezeigt, dass schlecht gekühlte Gläser kleinere Elasticitätskoefficienten aufweisen, als gut gekühlte 1). Auch ist der Umstand, dass die Gläser bis in die Nähe ihrer Erweichungstemperatur erhitzt wurden, offenbar nicht von Bedeutung, da das Platin nicht über 400° erwärmt wurde, also von seiner Schmelztemperatur sehr weit entfernt blieb.

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 51. 710. (1894.)

## X. Chemisches Verhalten der Glasoberfläche.

130. Bei den Glasarten, die zur Herstellung von physikalischen Instrumenten oder chemischen Geräten dienen sollen, ist die grössere oder geringere Widerstandsfähigkeit gegen chemischen Angriff durch Flüssigkeiten, Dämpfe und Gase, mit denen sie in Berührung kommen, von wesentlicher Bedeutung. So können z. B. Gläser mit wertvollen optischen Eigenschaften durch zu geringe Widerstandsfähigkeit gegen den Einfluss feuchter Luft für die Verwendung in optischen Instrumenten unbrauchbar werden. Um noch ein anderes Beispiel anzuführen, so ist bekannt, dass Stas bei seiner Revision der Atomgewichte chemischer Elemente es für notwendig gehalten hat, die zu seinen Versuchen erforderlichen Glasgefässe eigens aus einem besonders widerstandsfähigen Glase herstellen zu lassen.

Ueber die Art und den Verlauf der chemischen Wirkung, die an der Oberfläche des Glases bei der Berührung mit verschiedenen Körpern und unter wechselnden Bedingungen eintritt, sowie über ihre Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Glases ist eine sehr grosse Zahl von Untersuchungen ausgeführt. Der hier folgende Bericht beschränkt sich auf jene, die zu den Arbeiten des Jenaer glastechnischen Laboratoriums in mehr oder weniger naher Beziehung stehen. Sie sind hier zunächst in historischer Reihenfolge und mit Angabe der Abkürzungen verzeichnet, unter denen sie im folgenden angeführt werden sollen:

- M. I. = F. Mylius, Ueber die Störungen der Libellen. Mitt. aus d. phystechn. Reichsanstalt. Zeitschr. f. Instrumentenk. 8. 267. (1888).
- M. II. = F. Mylius, Die Prüfung der Oberfläche des Glases durch Farbreaktion. Mitt. aus d. phys.-techn. Reichsanstalt; Zeitschr. f. Instrumentenk. 9. 50. (1889).
- Sch. O. Schott, Ueber das Eindringen von Wasser in die Glasoberfläche. Zeitschr. f. Instrumentenk. 9. 86. (1889).

- M. u. F. I. = F. Mylius und F. Foerster, Ueber die Löslichkeit von Glas in Wasser. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 1092, (1889).
- M. u. F. II. = F. Mylius und F. Foerster, Ueber die Löslichkeit der Kaliund Natrongläser in Wasser. Mitt. aus d. phys.-techn. Reichsanst. Zeitschr. f. Instrumentenk. 9. 117. (1889).
- M. und F. III. = F. Mylius und F. Foerster, Ueber die Bestimmung kleiner Mengen von Alkali und die Erkennung der Neutralität des Wassers. Mitt. aus d. phys.-techn. Reichsanst. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24. 1482. (1891).
- M. u. F. IV. F. Mylius und F. Foerster, Ueber die Beurteilung der Glasgefässe zu chemischem Gebrauche. Das Verhalten von Glasoberflächen zu Wasser. Mitt. aus der phys.-techn. Reichsanst. Zeitschr. f. Instrumentenk. 11. 311. (1891).
- K. I. F. Kohlrausch, Ueber die Löslichkeit einiger Gläser in kaltem Wasser. Ann. d. Phys. und Chem. 44, 577, (1891).
- K. II. = F. Kohlrausch, Ueber die Löslichkeit einiger Gläser in kaltem Wasser. (Auszug aus der vorhergehenden Arbeit). Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24. 3560. (1891).
- F. I. = F. Foerster, Ueber das chemische Verhalten des Glases. Einwirkung der Lösungen von Alkalien und Salzen auf Glas. Mitt. aus d. phys.-techn. Reichsanst. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25. 2494. (1892).
- F. II. = F. Foerster, Zur weiteren Kenntnis des chemischen Verhaltens des Glases. Unters. aus d. phys.-techn. Reichsanst. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26. 2915. (1893).
- K. III. = F. Kohlrausch, Noch einige Beobachtungen über Glas und Wasser. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26. 2998. (1893).
- F. III. = F. Foerster, Ueber die Einwirkung von Säuren auf Glas. Unters. aus d. phys.-techn. Reichsanst. Zeitschr. f. analyt. Chem. 33. 299. (1893).
- F. IV. F. Foerster, Ueber die Beurteilung der Glasgefässe zu chemischem Gebrauche. Mitt. aus d. phys.-techn. Reichsanst. Zeitschr. f. Instrumentenk. 13. 457. (1893).
- K. u. H. = F. Kohlrausch und A. Heydweiller, Ueber reines Wasser. Ann. d. Phys. u. Chem. 53, 209, (1894).
- F. V. = F. Foerster, Vergleichende Prüfung einiger Glassorten hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens. Unters. aus d. phys.-techn. Reichsanstalt. Zeitschr. f. analyt. Chem. 34. 381. (1894).
- R. = B. Reinitzer, Beiträge zur Massanalyse. Zeitschr. f. angewandte Chem. 1894. Heft 18 u. 19.

- V. I. = P. Volkmann, Ueber die Messung der Oberflächenspannung des Wassers in Kapillarröhren aus verschiedenen Gläsern. Ann. d. Phys. u. Chem. 53. 633. (1894).
- V. II. = P. Volkmann, Studien über die Oberflächenspannung des Wassers in engen Kapillarröhren. Ann. d. Phys. u. Chem. 66, 194, (1898).
- 131. Zersetzung der Glasoberfläche durch Wasser. Nachdem man seit einer Reihe von Jahren darauf aufmerksam geworden war, dass Libellen aus Glas längere oder kürzere Zeit nach ihrer Herstellung dadurch unbrauchbar wurden, dass sich ihre innere Wand mit einer rauhen Schicht von Ausscheidungen bedeckte, wurde von der physikalisch-technischen Reichsanstalt eine Untersuchung über die Ursache dieses für den Geodäten und Astronomen störenden Uebelstandes in Angriff genommen. Dabei stellte sich heraus, dass die fragliche Erscheinung in Libellen auftrat, die mit wasserhaltigem Aether gefüllt waren, und aus einer chemischen Zersetzung der Glaswand durch das Wasser hervorging. In Uebereinstimmung mit vielen früheren Beobachtungen zeigte sich, dass das Wasser dem Glase Kali und Natron entzogen hatte, während neben den Alkalihydraten nur ein kleiner Teil der Kieselsäure in Lösung gegangen war.

Nachdem man die Ausscheidungen in den Libellen auf die Zersetzung von Glas durch Wasser zurückgeführt hatte, war eine Prüfung verschiedener Glasarten auf den Grad ihrer Angreifbarkeit durch Wasser nahegelegt. In den bis dahin veröffentlichten Untersuchungen über diesen Gegenstand fehlte es an vergleichenden Zusammenstellungen, aus denen die Unterschiede in der Zersetzbarkeit der Gläser sich leicht und zahlenmässig erkennen liessen.

Diese Untersuchung wurde von Mylius für 14 verschiedene Glasarten, unter denen sich das Normalthermometerglas und vier weitere Jenaer Schmelzungen befanden, in folgender Weise ausgeführt<sup>1</sup>). Die im eisernen Mörser zerkleinerten Gläser erhielten durch Anwendung zweier Siebe ein gleichmässiges, ziemlich grobes Korn. Dann wurden Mengen, die einem Volumen von 8,01 ccm entsprachen, abgewogen, je mit 70 ccm destillierten Wassers in ein Platingefäss gebracht und fünf Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Das Platingefäss trug einen kleinen Rückflusskühler, der mit einem Liebig schen Kaliapparate verbunden war, um die atmosphärische Kohlensäure auszuschliessen. Nach vollständigem Erkalten wurde

<sup>1)</sup> M. I. 276.

filtriert; 60 ccm des Filtrates dienten zur Bestimmung der gelösten Bestandteile.

Die Vergleichbarkeit der analytischen Ergebnisse ist nicht völlig gesichert, da die der Wirkung des Wassers ausgesetzte gesamte Glasoberfläche in den verschiedenen Versuchen Schwankungen unterworfen war.

In einer hier nicht wiedergegebenen Tabelle verzeichnet Mylius als unmittelbare Versuchsergebnisse die in je 60 ccm Lösung gefundenen Mengen Kieselsäure, Natron und Kali, ausgedrückt in Milligramm. Aus den Zahlen für Natron und Kali wird dann der in beiden Alkalien zusammen enthaltene Sauerstoff ermittelt, indem auf 62 Gewichtsteile Natron (Na<sub>2</sub>O) und auf 94 Gewichtsteile Kali (K,O) je 16 Gewichtsteile Sauerstoff gerechnet werden. Schliesslich ordnet Mylius die untersuchten Glasarten in eine Reihe, in der die so berechnete Menge Alkalisauerstoff schrittweise abnimmt, und betrachtet diese Reihe als die Skala der Angreifbarkeit der Gläser durch Wasser. Wie leicht ersichtlich ist, wurde man dieselbe Reihe auch erhalten, wenn man sich darauf beschränkte, die in Lösung gegangenen Mengen Natron und Kali bloss durch die Aequivalentgewichte 62 und 04 zu dividieren. Die Angreifbarkeit der verschiedenen Gläser würde dann beurteilt nach der Zahl der Milligramm-Aequivalente Alkali, die ihnen unter gleichen Verhältnissen durch Wasser entzogen werden.

Den ersten Platz in der fraglichen Reihe nimmt das Kaliwasserglas ein, den zweiten das Natronwasserglas. Die beiden reinen Alkalisilikate waren von Mylius des Vergleiches wegen mit in die Untersuchung einbezogen. Als besonders widerstandsfähig gegen Wasser erwiesen sich Flintgläser mit hohem Bleigehalt; das schwerste Jenaer Bleisilikat mit 78,3 % Bleioxyd und 21,7 % Kieselsäure bildet den Schluss der Reihe, da es fast gar nicht zersetzt wurde. Es ist bekannt, dass diese Flintgläser wenig hygroskopisch und gute Isolatoren für Elektricität sind. Dagegen werden sie durch Säuren und Alkalien leicht zersetzt.

Kaltes Wasser entzieht dem Glase seine Bestandteile in anderem Verhältnisse als heisses. Mylius hat das durch einen Versuch mit Natronwasserglas gezeigt. Während in der Lösung, die mit Wasser von 100 Grad erhalten war, auf 1 Molekül Kieselsäure 0,36 Moleküle Natron kamen, wurde durch neuntägige Berührung von Wasserglaspulver mit Wasser von 20 Grad eine Lösung gewonnen, die auf 1 Molekül Kieselsäure 3,1 Moleküle Natron enthielt.

132. Fortsetzung: Prüfung der Glasoberfläche durch Farbreaktion<sup>1</sup>). Um den technischen Wert verschiedener Glasarten zu prüfen, wird nach dem von R. Weber eingeführten Verfahren der zu untersuchende Glaskörper 24 Stunden lang einer Atmosphäre von Salzsäuredämpfen und dann der Luft ausgesetzt. Das Glas bedeckt sich dann mit einem je nach seiner Angreifbarkeit stärkeren oder schwächeren Reif von Chloriden. Weber selbst hat nach seiner Methode die Abhängigkeit des chemischen Verhaltens der Gläser gegen atmosphärische Einflüsse von ihrer Zusammensetzung eingehend untersucht<sup>2</sup>).

Die Webersche Glasprobe setzt ein geübtes Auge voraus und lässt sich auf rauhe Glasflächen nicht anwenden, weil hier der Reif überhaupt nicht zu erkennen ist.

Vielfach hat man versucht, die Beschaffenheit des Glases durch Farbreaktionen zu erkennen. Gewöhnlich bringt man die Glasoberfläche mit wässerigen Lösungen von Stoffen in Berührung, deren Färbung durch Alkalien beeinflusst wird. Da das Wasser dem Glase Alkali entzieht, so färbt sich rote Lackmuslösung in Berührung mit Glas blau, eine farblose Lösung von Phenolphtaleïn oder von Hämatoxylin purpurrot. Mylius hat versucht, die Blaufärbung von Stärke und Jod in wässeriger Lösung durch eine Spur von Alkali zur Prüfung des Glases zu verwerten, und beschreibt einen hübschen Vorlesungsversuch, der die Wirkung von Wasser auf Glas vor Augen führt<sup>3</sup>).

Alle diese Reaktionen sind zwar sehr geeignet, zu zeigen, dass das Glas alkalische Bestandteile an Wasser abgiebt, lassen sich aber nicht zu einer bequemen vergleichenden Prüfung verschiedener Glasarten verwenden.

Die Jodeosinprobe. Wird eine Glasoberfläche mit wasserhaltigem Aether in Berührung gebracht, so zieht sie daraus Wasser an und giebt an dieses Alkali ab. Andererseits wird die orangegelbe Färbung einer ätherischen Lösung von Jodeosin ( $C_{20}H_8J_4O_5$ ) durch Alkali in rot übergeführt. Mylius hat es unternommen, diese von ihm schon früher  $^4$ ) benutzte Farbreaktion zu einer brauchbaren Glasprobe auszubilden.

Käuflicher Aether wird bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser durch Schütteln gesättigt. Man giesst die Aetherschicht ab

<sup>1)</sup> M. II.

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 6. 431. (1879.)

<sup>3)</sup> M. II. 51. Anmerk. 5.

<sup>4)</sup> M. I. 269.

und giebt auf je 100 ccm Flüssigkeit 0,1 g Jodeosin hinzu. Die Lösung wird filtriert und kann in verschlossenen Flaschen zum Gebrauche aufbewahrt werden.

Hohlgefässe aus Glas werden durch Eingiessen der Lösung geprüft. Vorher reinigt man die Glasoberfläche von den ihr anhaftenden Verwitterungsprodukten, indem man sorgfältig mit Wasser, Alkohol und zuletzt mit Aether ausspült. Unmittelbar darauf giesst man in das noch mit Aether benetzte Gefäss die Eosinlösung, sorgt für guten Verschluss und lässt die Lösung längere Zeit, etwa 24 Stunden hindurch, wirken. Darauf wird die Flüssigkeit entfernt und das Glas mit reinem Aether ausgespült. Die Glaswand ist nun mehr oder weniger stark rot gefärbt und giebt dadurch einen gewissen Anhalt zur Beurteilung der Zersetzbarkeit des Glases durch kaltes Wasser.

Mylius hat nach dieser Methode eine Anzahl im Handel vorkommender Glasarten geprüft, wobei einerseits zugeschmolzene Röhren angewandt wurden. Die auf der Innenwand der Röhren durch gleichmässige Behandlung erhaltenen Färbungen sind auf einer farbigen Tafel möglichst naturgetreu wiedergegeben. Die Unterschiede in der Färbung sind sehr erheblich, sie werden jedoch nicht ausschliesslich durch die verschiedene Zusammensetzung des Glases hervorgerufen; ungleiche Verwitterung und sonstige Verschiedenheiten bei ein und derselben Glasart werden durch die empfindliche Methode dem Auge ebenfalls kenntlich gemacht.

Auffallend stark wurde ein bleihaltiges Krystallglas gefärbt, obschon es an Wasser nicht viel lösliche Stoffe abgab. Die Färbung war zum Teil durch das Bleisalz des Eosins hervorgerufen, das an der Glaswand haften blieb, wenn man die Alkalisalze des Eosins durch Ausspülen mit Wasser entfernte.

Normalthermometerglas zeigte etwa gleiche Färbung mit schwer schmelzbaren Thüringer Gläsern. Die schwächste Färbung wies böhmisches Glas aus der Hütte von Kavalier auf.

Die Eosinprobe führte durchweg zu derselben Beurteilung der verschiedenen Gläser wie die Methode von Weber.

Schliesslich hat Mylius die Eosinprobe noch benutzt, um zu zeigen, wie die Zersetzbarkeit der Glasoberfläche durch verschiedene Behandlungsweisen gesteigert und vermindert werden kann. Wegen der interessanten Versuche hierüber, bei denen die Brauchbarkeit der Prüfungsmethode augenfällig hervortritt, sei auf die Originalarbeit¹) verwiesen.

<sup>1)</sup> M. II. 55.

133. Fortsetzung: Eindringen von Wasser in die Glasoberfläche1). Von der Normal-Aichungskommission wurden Schott im Jahre 1883 einige Bruchstücke von Thermometerröhren übergeben, die nach mehrtägigem Erhitzen in siedendem Wasser hakenförmige, durch die ganze Wandstärke des Glases gehende Sprünge gezeigt hatten und bei gelinder Berührung in grössere zusammenhängende Stücke zerfielen. Als Schott die Stücke in der Gasflamme erhitzte, sodass der Siedepunkt des Wassers überschritten wurde, löste sich von der Aussenfläche eine dünne Glasschicht in feinen amorphen Schuppen ab, während die innere Wandung unverändert blieb. Vor dem Erwärmen hatte die Oberfläche irgend welche sichtbare Veränderungen nicht erkennen lassen. Die Erscheinung legte den Schluss nahe, dass Wasser in Berührung mit Glas nicht nur Bestandteile des Glases auflöse, sondern auch von den Oberflächenschichten aufgenommen werde. Das eingedrungene Wasser wird sich bei raschem Erhitzen in Dampf verwandeln, wodurch die feinen Absplitterungen hervorgerufen werden.

Um diese Vermutung an einigen Glasarten zu prüfen, wurden Proben in Gestalt von Röhren oder Scheibehen fünf Tage nacheinander mit heissem destillierten Wasser auf dem Wasserbade digeriert. Die Gläser wurden mit Wasser, Alkohol und Aether sorgfältig gereinigt, mehrere Stunden über Schwefelsäure getrocknet und erst vor der Behandlung mit Wasser, dann nach dieser und schliesslich nach Erhitzen auf 150° (im Luftbade) gewogen. Das Prüfungsergebnis ist im folgenden angegeben. Die in Gewichtsprozenten ausgedrückte Zusammensetzung der Gläser ist vorausgeschickt; der Gewichtsverlust in Milligramm wurde für ein Quadratdecimeter Glasoberfläche berechnet.

1. Minderwertiges Thüringer Glas.

Nach dem Erwärmen im Wasser war die Glasoberfläche unverändert; nach dem Erhitzen auf 150° im Luftbade war sie ganz korrodiert und liess reichlich kleine Schuppen abfallen. Der Verlust von 4,9 mg ist also nicht allein Wasser gewesen.

I) Sch.

### 2. Besseres Thüringer Glas.

$SiO_2$	$Na_2O$	$K_2O$	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$F_2O_3$	MgO
69,02	16,01	3,38	7,24	3,0	0,12	0,26

Dazu kommt ein geringer Gehalt an Manganoxyd und Arsensäure. Das Glas wurde in dreifacher Art untersucht: a) nach zweijährigem Lagern an der Luft, b) nach vorhergehender Erhitzung auf 100°, c) nach Erhitzung bis zum Beginn des Erweichens.

Nach dem Erhitzen in Wasser schien die Oberfläche durchaus unverändert; nach dem Erhitzen im Luftbade war die ganze Oberfläche mit sehr feinen Rissen bedeckt, warf aber keine Schuppen ab.

Die beim Erhitzen im Luftbade entstandenen Risse waren sehr fein und mit blossem Auge kaum zu erkennen.

Auch mit bewaffnetem Auge waren keine Risse auf der Glasoberfläche zu bemerken.

# 3. Jenaer Glas XVIII. SiO<sub>2</sub> Na<sub>2</sub>O PbO ZnO B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 66 13 10 7 3 Gewichtsverlust im Wasser: 1,2 mg bei 150 $^{\circ}$ : 0,0 ,

Die Oberfläche zeigte einen bläulichen Schiller ohne sonstige Aenderung der Beschaffenheit.

Das Glas zeigte schon nach 36stündigem Erhitzen in Wasser zahlreiche unregelmässige Sprünge und begann zu zerfallen; die Oberfläche wurde rauh. Beim Erhitzen auf 150 blätterte die Oberfläche ab und das Glas war mit zahllosen Rissen durchsetzt.

5. Jenaer Glas 
$$3^{\text{III}}$$
.  
SiO<sub>2</sub> Na<sub>2</sub>O CaO Al<sub>2</sub>O<sub>8</sub> B<sub>2</sub>O<sub>8</sub>  
62 16 16 2 4  
Gewichtsverlust im Wasser: 5.5 mg

, bei 150°: 0,0 ,,

Die Oberfläche hatte einen bläulichen Schiller angenommen, ohne sich sonst zu verändern.

6. Jenaer Glas 
$$6^{\rm III}$$
. SiO<sub>2</sub> Na<sub>2</sub>O K<sub>2</sub>O Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
73 15 5 5 2

Gewichtsverlust im Wasser: 0,9 mg
, bei 150°: 0,7 ,

Die Glasoberfläche blieb unverändert.

Wie Schott hervorhebt, zeigen seine Versuche in augenfälliger Weise das günstige Verhalten der Natrongläser gegenüber den kalihaltigen Glasarten.

Erhitzt man vielgebrauchte Laboratoriumsgeräte aus gewöhnlichen Glasarten, die dauernd mit Wasser in Berührung gewesen sind, in der Gasflamme, so zeigt die Glasoberfläche häufig feine Risse. Leicht schmelzbare, kalihaltige und kalkarme Glasarten können schon aus der Luft soviel Wasser aufnehmen, dass ihre Oberfläche beim Erhitzen rissig wird, wie man vielfach an Lampencylindern sieht, die lange Zeit unbenutzt gelegen haben.

Drei in Jena dargestellte Kaligläser: Nr. 547, 564, 563 mit einem Kaligehalt von 33, 35, 42 Prozent zogen bei mehrwöchentlichem Lagern an der Luft so viel Wasser an, dass sie beim Erhitzen

starke Abschuppung zeigten. Nach längerem Liegen waren sie mit einer runzeligen Haut bedeckt, die sich mit dem Messer abschaben liess. Nach einigen Jahren hatte sich die Rinde von Nr. 563 immer mehr verdickt und floss allmählich vom Kern ab, obschon sie den Eindruck eines festen Körpers machte. Die abfliessende Masse bewahrte, soweit sie nicht durch die Einwirkung der Kohlensäure äusserlich zersetzt wurde, vollkommen ihren amorphen Charakter. Bei andauerndem Erhitzen auf 200 bis 300° blähte sie sich auf und verwandelte sich in eine bimsteinartige Masse.

Reichlich Natron enthaltende Schmelzungen: Nr. 232 mit  $45^{0}/_{0}$  SiO<sub>2</sub>,  $20^{0}/_{0}$  Na<sub>2</sub>O,  $35^{0}/_{0}$  BaO, sowie Nr. 107, ein Natronsilikat, waren zwar ebenso wenig haltbar wie die mit Kali zusammengesetzten Gläser. Sie bedeckten sich aber mit einer krystallinischen Kruste, die sich leicht vom glasartigen Kern ablöste. Beim Erhitzen änderte sich im übrigen die Oberfläche nicht mehr.

Aehnliche Beobachtungen sind von verschiedenen Seiten gemacht worden<sup>1</sup>). Sie beziehen sich auf Fälle, in denen erhebliche Mengen von Wasser durch Gläser aufgenommen wurden. Nach Foerster<sup>2</sup>) findet die Aufnahme von Wasser immer statt, wenn es überhaupt, als Flüssigkeit oder in Dampfform, auf Glas einwirkt. Das Wasser wird vom Glase chemisch gebunden, und es entstehen hydratisierte Produkte.

Hiernach hätte man es bei der Wirkung von Wasser auf Glas nicht mit einem eigentlichen Lösungsvorgange zu thun, bei dem zwischen dem gelösten und dem nicht gelösten Körper ein unvermittelter Gegensatz bestände; es handelte sich vielmehr um einen Quellungsvorgang, bei dem der Unterschied zwischen der ursprünglichen festen Substanz und den schliesslich gelösten Produkten durch eine Reihe von Uebergangsformen vermittelt würde. Bei Wassergläsern und kalkarmen ähnlichen Schmelzungen tritt diese Quellung in augenfälliger Weise ein<sup>3</sup>).

134. Fortsetzung: Untersuchung über das Verhalten von Probeschmelzungen mit Kali und Natron<sup>4</sup>). Um die im vorhergehenden Artikel mitgeteilten Beobachtungen von Schott zu ergänzen, haben Mylius und Foerster eine vergleichende Unter-

<sup>1)</sup> Foerster hat sie F. II. 2920 und auch F. IV. 457 zusammengestellt; eigene Beobachtungen von ihm finden sich ausserdem noch F. I. 2495.

<sup>2)</sup> F. II. 2920 und F. IV. 458.

<sup>3)</sup> Vgl. d. nächst. Art.

<sup>4)</sup> M. u. F. I. und II.

suchung über die Wirkung des Wassers auf Probeschmelzungen von systematischer Zusammensetzung ausgeführt. Ihren Mitteilungen hierüber sind Beobachtungen über Kali- und Natronwasserglas vorausgeschickt, von denen hier einige folgen mögen.

Die grosse Verwandtschaft von Kaliwasserglas zu Wasser giebt sich unter geeigneten Umständen durch deutliche Wärmeentwickelung kund. Es wurden 50 g gepulvertes Kaliwasserglas von der Zusammensetzung  $K_2O\cdot 3\,\mathrm{SiO}_2$  mit soviel Wasser durchtränkt, dass ein dicker Brei entstand und bei einer Temperatur von 18° sich selbst überlassen. Nach einer Viertelstunde war die Temperatur der Mischung auf 32° gestiegen und hielt sich geraume Zeit auf ähnlicher Höhe. Als dasselbe Glas mit etwas Wasser im Wasserbade bis 55° erwärmt wurde, stieg die Temperatur in einigen Minuten auf 80°. Nach etwa 10 Minuten war der Brei zu einer homogenen Masse erstarrt 1).

Auf die Eigenschaft des Kaliwasserglases, durch Aufnahme von mehr oder weniger Wasser zu einer viscosen Lösung oder einer Gallerte aufzuquellen, führen Mylius und Foerster seine Fähigkeit zurück, nach Art des hydraulischen Mörtels unter Wasser zu erhärten: das Quellungsprodukt verkitte den noch nicht hydratisierten Teil des Pulvers. Man erhält dabei in 1-2 Tagen eine steinharte glasige Masse, die bis zu  $50\,{}^0\!/_0$  Wasser enthält und davon bei starkem Erhitzen unter gewaltigem Aufblähen abgiebt. Beim Glühen geht sie in eine bimsteinartige Masse über.

Natronwasserglas vereinigt sich mit kaltem Wasser ungleich langsamer. Wenn es gepulvert unter Wasser aufbewahrt wird, so tritt das Erhärten erst im Laufe von zwei bis drei Monaten ein.

Die Probeschmelzungen wurden in einem Segerschen Gasschmelzofen hergestellt. Die Schmelztiegel waren aus einer von Heinecke zusammengestellten Chamottemasse angefertigt. Das Glas nahm aus ihnen weniger als 1% Thonerde auf; die bei allen Schmelzungen in gleichem Sinne eintretende Verunreinigung wurde nicht berücksichtigt. Die einzelne Schmelzung ging nicht über 500 g hinaus. Die Schmelzflüsse, die zur Untersuchung kamen, hatten folgende Zusammensetzung erhalten, die so zu verstehen ist, dass sechs Moleküle SiO2 allen gemeinsam sind:

<sup>1)</sup> M. u. F. I. 1098.

#### 6 SiO.

I. 2	K <sub>2</sub> O	II.	2 Na <sub>2</sub> O
III. 1 <sup>8</sup>	/ <sub>4</sub> K <sub>2</sub> O, <sup>1</sup> / <sub>4</sub> CaO	IV.	$1^{3}/_{4}$ Na <sub>2</sub> O. $1/_{4}$ CaO
$V. 1^{1}$	$/_{2} \text{ K}_{2}\text{O}, \ ^{1}\!/_{2} \text{ Ca()}$	VI.	$1^{1}/_{2}$ Na <sub>2</sub> O, $^{1}/_{2}$ CaO
VII. 11	$/_{4} \text{ K}_{2}\text{O}, \ ^{3}/_{4} \text{ CaO}$	VIII.	$1^{1}/_{4} \text{ Na}_{2}\text{O}, \ ^{3}/_{4} \text{ CaO}$
IX. 1	K <sub>2</sub> O, 1 CaO	X.	1 Na <sub>2</sub> O, 1 CaO

Die prozentische Zusammensetzung war also:

	$SiO_2$	$K_2O$	$Na_2O$	CaO
I.	65,7	34,3		_
II.	74,4	_	25,6	
III.	66,8	30,6		2,6
IV.	74.6		22,5	2,9
V.	68,0	26,7	may am	5,3
VI.	74,8		19,4	5,8
VII.	69,3	22,6		8,1
VIII.	75,0	Regression	16,2	8,8
IX.	70,6	18,4		ΙΙ,Ο
X.	75,3	-	13,0	и,7

Die 10 Schmelzungen wurden in Form von grobkörnigen Pulvern der Wirkung heissen Wassers ausgesetzt; die Untersuchung verlief genau wie die früher von Mylius mit 14 Gebrauchsgläsern ausgeführte<sup>1</sup>), nur entsprach das angewandte Volumen 20 g Normalthermometerglas, betrug also 7,74 ccm. Um den Fehler zu vermindern, der aus Schwankungen der mit dem Wasser in Berührung gebrachten gesamten Glasoberfläche hervorgeht, wurde durch wiederholtes Aussieben der Pulver Sorge getragen, dass die gleichen Volumina auch annähernd gleich viele Körner enthielten. Die Zahl der Körner in einem Kubikcentimeter der so erhaltenen Pulver schwankte schliesslich bei den Gläsern nur noch zwischen 7300 und 7624.

Die Versuchsergebnisse sind von Mylius und Foerster in einer Tabelle zusammengestellt²), aus der hier ein Auszug wiedergegeben ist. Die erste Spalte enthält die Nummern der Gläser, die zweite giebt die Zahl der Alkalimoleküle an, die in den Schmelzungen auf je ein Molekül Kieselsäure kommen, die dritte die angewandten Glasmengen in Gramm. Die drei folgenden Spalten verzeichnen den unmittelbaren analytischen Befund der aus den Gläsern durch das

<sup>1)</sup> Vgl. Art. 131.

<sup>2)</sup> M. u. F. I. 1103; II. 119.

heisse Wasser in Lösung genommenen Stoffmengen. Aus diesem Befunde ist in der vorletzten Spalte der im gelösten Kali und Natron enthaltene Alkali-Sauerstoff berechnet. Die Zahlen dieser Spalte würden also, durch 16 dividiert, angeben, wieviel Milligramm-Aequivalente Alkali in Lösung gingen. Die letzte Spalte endlich verzeichnet die Zahl der Alkalimoleküle, die in der Lösung auf je ein Molekül Kieselsäure kommen.

	A . C	3.7	In 60 ccm der Lösung wurde gefunden:					
Nr. Auf 1 SiO <sub>2</sub>	Menge in g	SiO <sub>2</sub> in mg	K <sub>2</sub> O in mg	Na <sub>2</sub> O in mg	Alk. Sauer- stoff in mg	Auf 1 SiO <sub>2</sub>		
I. II. III. IV. V. VI.	$\begin{array}{c} \text{0,33 K}_2\text{O} \\ \text{0,33 Na}_2\text{O} \\ \text{0,29 K}_2\text{O} \\ \text{0,29 Na}_2\text{O} \\ \text{0,25 K}_2\text{O} \\ \text{0,25 Na}_2\text{O} \end{array}$	18,824 18,979 18,948 18,979 19,002	4246,8 2144.7 2997,6 303.9 65,1 8,1	2377,2 1675,8 158,4	842,4 202,8 	404,6 217,3 285,24 52.33 26,92 8,86	0,36 K <sub>3</sub> O 0,38 Na <sub>2</sub> O 0,36 K <sub>2</sub> O 0,64 Na <sub>2</sub> O 1,56 K <sub>2</sub> O 4,1 Na <sub>2</sub> O 3,15 K <sub>2</sub> O	
VII. VIII. IX. X.	0,21 K <sub>2</sub> O 0,21 Na <sub>2</sub> O 0,17 K <sub>2</sub> () 0,17 Na <sub>2</sub> O	19,072 19,257 19,125 19,381	5,4 5,9 3,5 3,2	26,69 — 5,99 —	11,5	4,54 2,97 1,02 1,08	$1,9$ $Na_2O$ $1,1$ $K_2()$ $1,27$ $Na_2()$	

Die beiden Wassergläser hatten sich nur soweit gelöst, wie in der Tabelle angegeben ist. Nach dem Erkalten fand sich statt des Pulvers eine zusammenhängende amorphe Masse vor, die beim Kaliwasserglas homogen, beim Natronwasserglas von Körnern durchsetzt erschien. Von den übrigen Gläsern zeigte nur noch III ein ähnliches Verhalten; alle anderen behielten die Gestalt völlig getrennter Körner.

Die Tabelle zeigt zunächst, dass die Löslichkeit der Gläser, wie zu erwarten war, mit zunehmendem Kalkgehalt sowohl in der Kalials in der Natronreihe rasch abnimmt.

Vergleicht man die Kali- und die Natronreihe mit einander, so zeigt sich als Hauptergebnis die Thatsache, dass die Natrongläser gegen Wasser unzweifelhaft widerstandsfähiger sind als die Kaligläser. Der Unterschied verschwindet jedoch mehr und mehr, je kalkreicher die Gläser werden. Berechnet man die Summe der gelösten Stoffe (Alkali und Kieselsäure), so ergiebt sich:

	Summe des Gelösten in mg					
Kalkgehalt	Natrongläser	Kaligläser	Verhältnis			
¹/₄ Molekül	506,7	4673	1:9,2			
1/2 "	42,4	223,5	1:5,3			
. <u>4</u> 22	17,4	32,1	1:1,8			
1 ,,	7,4	9,5	1:1,3			

Vergleicht man nur die im gelösten Alkali enthaltenen Sauerstoffmengen d. h. die gelösten Milligramm-Moleküle Alkali, multipliciert mit 16, so findet man:

Kalkgehalt	Alkalisauerstoff in mg					
Trankgenan	Natrongläser	Kaligläser	Verhältnis			
1/4 Molekül	52,33	285,2	1;5,5			
1/2 ***	8,86	26,9	1:3,3			
3/4 "	2,97	4,54	1:1,5			
1 ,,	1,0	1,0	1:1,0			

Noch ist endlich das Verhältnis von Alkali zu Kieselsäure im Gelösten bemerkenswert. Auf je ein Molekül Kieselsäure enthält die Lösung in allen Fällen mehr Alkali als das der Wirkung des Wassers ausgesetzte Glas. Bildet man die Verhältnisse der Zahlen, die in der Tabelle der Versuchsergebnisse in der zweiten und in der letzten Spalte stehen, so ergiebt sich der folgende Verlauf:

Kalkgehalt	Natrongläser	Kaligläser
—	1: 1,14	1: 1,08
$^{1}/_{1}$ Molekül	1: 2,19	1: 1,23
1/2 "	1:16,4	1: 6,24
3/1 "	1: 9.12	1:15,12
1 ,,	1: 7,62	1: 6,6

Die durch die Wirkung des Wassers hervorgerufene Aenderung in dem Verhältnisse von Alkali zu Kieselsäure gegenüber der ursprünglichen Zusammensetzung der Gläser erreicht in beiden Reihen, aber an verschiedenen Stellen, ein Maximum. Es sind die beiden Stellen, an denen auch schon das für sich betrachtete Verhältnis von Alkali zu Kieselsäure in der Lösung die höchsten Beträge erreicht. Mylius und Foerster schliessen, dass in guten Gläsern Doppelsilikate von Kalk und Alkali (in gegenseitiger Bindung) die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser fördern.

135. Fortsetzung: Vergleichende Untersuchung von Gebrauchsgläsern¹). Die im vorhergehenden Artikel angegebene Prüfungsmethode haben Mylius und Foerster in unveränderter Form auch auf 11 verschiedene Gebrauchsgläser angewandt. Von den Bestandteilen dieser Gläser sind in der folgenden Uebersicht nur die hier hauptsächlich in Betracht kommenden angegeben, und zwar nach Gewichtsprozenten.

I) M. u. F. I. und II.

Nr.	Glassorte	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	СаО	PbO
1 2 3 4 5 6 7 8	Gelbes alkalireiches Glas Schlechtes Thüringer Glas Glas von Tittel & Co. Flaschengl, v. Schilling; Gehlb. Böhm. Glas v. Kavalier Rheinisches Fensterglas Bleikrystallglas; Ehrenfeld Grünes Flaschengl.; Charlottenb. Jenaer Thermometerglas 16 <sup>111</sup> .	60,49 69,92 71,5 75,2 78,3 71,2 56,0 63,5 67,5	15,41 16.5 14,3 11,9 1,4 13,5 0,6 9.5 14.0	13,25 6,6 7,1 4,2 13.3 — 12,1 1,3	5,42 3,75 6,7 8,3 6,8 13,4	31,2
11	Jenaer Bleiglas 483	44.75	0,2	7.3	_	47,0 78,3

Das Glas Nr. 1 enthielt  $0.22 \, ^{0}/_{0}$  Schwefel und war durch Schwefelalkali gelb gefärbt; Nr. 8 enthielt  $3.9 \, ^{0}/_{0}$  Magnesia. Das Normalthermometerglas enthält Zinkoxyd  $(7 \, ^{0}/_{0})$  und Borsäure  $(2 \, ^{0}/_{0})$ .

Die Versuchsergebnisse finden sich in der nächstfolgenden Uebersicht, die ein Auszug aus der Tabelle von Mylius und Foerster¹) ist. Sie sind in derselben Weise zusammengestellt, wie die früher mit Probeschmelzungen erhaltenen²). Nur fehlt hier die Spalte die angab, wieviel Moleküle Alkali im ursprünglichen Glase auf je ein Molekül Kieselsäure kamen. Selbstverständlich sind hier in der letzten Spalte die in der Lösung auf je ein Molekül Kieselsäure entfallenden Moleküle Kali und Natron addiert. Die Gläser sind nach der Summe des in Wasser Gelösten geordnet, d. h. nach dem Gewichtsverluste, den sie durch den fünfstündigen Aufenthalt in heissem Wasser erlitten haben.

	In 60 ccm der Lösung wurde gefunden:						
Nr.	Menge in g	SiO <sub>2</sub> in mg	K <sub>2</sub> O in mg	Na <sub>2</sub> O in mg	Alk. Sauer- stoff in mg		
1	19,451	84,7	59,0	98,5	35,6	1,5	
2	19,125	14,3	18,1	59,0	18,4	4,8	
3	19,304	6,9	6,5	14,4	4,8	2,7	
4	19,079	5,3	1,7	4,8	1,5	1,1	
5 6	18,468	5,5	5,3		0,8	0,6	
6	18,963	4,3		4,6	I,2	I	
7	23,543	1,9	7,0		1,2	2,3	
8	20,162	3,2	_	2,7	0,7	0,9	
9	20,000	2,7		3,2	0,8	1,2	
IO	27,814	1,5	1,8	_	0,3		
ΙI	49,021	0,6	_				

Man darf nicht annehmen, dass die gleiche Reihenfolge auch für die Angreifbarkeit der untersuchten Glasarten durch kaltes Wasser gültig sei. Wenn man das Verhalten der Gläser gegen

<sup>1)</sup> M. u. F. I. 1107.

<sup>2)</sup> Vgl. Art. 134.

kaltes Wasser, an das sie nur sehr langsam lösliche Stoffe abgeben, durch die Jodeosinprobe¹) zu ermitteln versucht, so erhält man eine etwas andere Skala. Es zeigt sich dann z. B. das böhmische Glas von Kavalier weniger stark 'gefärbt, als Normalthermometerglas, obwohl es von heissem Wasser erheblich stärker angegriffen wird als dieses. Mylius und Foerster führen diese Erscheinung darauf zurück, dass Kalk und Zinkoxyd im Thermometerglase das Natron gebunden halten, während in dem böhmischen Glase der Kalkgehalt hierzu nicht genüge. Sie erinnern daran, dass auch Wasserglas beim ersten Angriff durch kaltes Wasser sich fast unlöslich zeige, dem heissen Wasser aber wenig Widerstand entgegensetze.

Der erste Angriff kalten Wassers auf Glas besteht wesentlich in der Entziehung von Alkali; die alkalische Lösung nimmt dann nach und nach, besonders bei höherer Temperatur, Kieselsäure auf. Daraus schliessen Mylius und Foerster, dass man von der Angreifbarkeit der Gläser durch kaltes Wasser eine ungefähr richtige Vorstellung gewinnen könne, wenn man sie nicht nach der Gesamtsumme des Gelösten ordne, sondern nach der Zahl der Milligramm-Aequivalente der in Lösung gegangenen Alkalien oder nach dem Gewichte des in den gelösten Alkalien enthaltenen Sauerstoffes. Man erhält dabei die Reihenfolge: 1, 2, 3, 4, 6, 7, 9, 5, 8, 10, 11.

Die letzte Spalte in der Tabelle der Versuchsergebnisse zeigt, dass die durch die Wirkung des heissen Wassers erhaltene Lösung bei fast allen Gläsern mehr Alkali enthält, als der Verbindung SiO<sub>2</sub>·Na<sub>2</sub>O entsprechen würde.

Die Lösung enthielt, ausser Kieselsäure, Kali und Natron, auch Kalk und Zink oder Blei, jedoch bloss in Spuren, sodass eine Bestimmung nicht möglich war. Der Kalk geht sicher als Hydrat in Lösung; ebenso liefern Barytglässer Barythydrat.

136. Fortsetzung: Gewichtsanalytische Bestimmung der dem Glase durch kaltes Wasser entzogenen Stoffe. Eine gewichtsanalytische Prüfung von Glassubstanz, die sich in kaltem Wasser gelöst hatte, scheint zuerst F. Kohlrausch ausgeführt zu haben 2). Angewandt wurde sie auf zwei Gläser: ein alkalireiches Flaschenglas und ein kieselsäurereiches böhmisches Glas. Ihre Zusammensetzung wird in Aequivalentprozenten angegeben, wobei aber die Molekularge wichte der glasbildenden Oxyde als äquivalent gerechnet sind.

<sup>1)</sup> Vergl. Art. 132.

<sup>2)</sup> K. III.

Flaschenglas in	$SiO_2$	$Na_2O$	$K_2O$	CaO	$Al_2O_3$
Aequivalentprozenten:	72	20,3	1,3	4,0	2,I
Böhmisches Glas in	$SiO_2$	Alkali	CaO		
Aequivalentprozenten:	82	10,3	7,9		

In dem böhmischen Glase verhielt sich Kali zu Natron wie 6,3:1. Eine genaue Trennung der beiden Metalle in der wässerigen Lösung war hier nicht ausführbar; die beiden Alkalien sind daher auch in den vorstehenden Angaben addiert, und bei der Berechnung der Analyse ist das Verhältnis 6,3:1 wieder zu Grunde gelegt.

Von dem gepulverten Flaschenglase wurden 9 g mit 250 g Wasser behandelt. Es ergaben 220 g der abgegossenen klaren Lösung 124 mg Trockensubstanz; der Gehalt der Lösung betrug also 560 Milligramm im Liter. Die Analyse wurde mit Salzsäure, Ammoniak, Ammoniumoxalat, Silbernitrat und Platinchlorwasserstoffsäure ausgeführt, wobei sich folgendes ergab.

Lösung aus Flaschenglas 
$$SiO_2$$
  $Na_2O$   $K_2O$   $CaO$   $Al_2O_3$  in Aequivalentprozenten: 40 57 0,8 0,2 2,0

Während also in dem ursprünglichen Glase auf je ein Molekül Kieselsäure 0,3 Moleküle Alkali kamen, enthielt die Lösung auf ein Molekül Kieselsäure 1,44 Moleküle Alkali.

Von dem böhmischen Glase wurden 8 g Pulver sechs Wochen lang mit 200 g Wasser bei einer Temperatur von 80 in Berührung gelassen. Die entstandene Lösung enthielt nach zweimaligem Filtrieren 61,5 mg Trockensubstanz in 143 ccm, ihr Gehalt war also 430 Milligramm im Liter. Die Analyse hatte folgendes Ergebnis.

Auf je ein Molekül Kieselsäure enthielt also das ursprüngliche Glas 0,13 Moleküle Alkali, die Lösung aber 0,24 Moleküle Alkali.

Bemerkenswert ist, dass auch eine nicht unerhebliche Menge an Thonerde aus dem Flaschenglase und an Kalk aus dem böhmischen Glase in Lösung gegangen ist.

137. Fortsetzung: Titrimetrische und kolorimetrische Prüfung mit Jodeosin und Aether<sup>1</sup>). Da bei der Zersetzung von Glas durch Wasser die Auflösung der Alkalien eine Hauptrolle spielt, so haben Mylius und Foerster vorgeschlagen, die Angreifbarkeit des Glases durch Wasser nach der Menge des in Lösung gegangenen

<sup>1)</sup> M. u. F. III. u. IV.

Alkalis zu beurteilen. Mit diesem Vorschlage entstand das Bedürfnis nach empfindlichen Methoden zur quantitativen Bestimmung kleiner Alkalimengen. Unter Anwendung des Jodeosins, das Mylius schon früher zu vergleichenden Glasproben benutzt hatte<sup>1</sup>), gelang es, zwei geeignete Methoden auszuarbeiten.

Titration mit Tausendstel-Normalsäurelösungen. Bei der Bestimmung grösserer Alkalimengen, die man mit Normallösungen oder mit Zehntel-Normallösungen ausführt, liegt kein Grund vor, von den gebräuchlichen Indikatoren abzugehen. Auch Titrationen mit Hundertstel-Normallösungen lassen sich auf dem gewöhnlichen Wege noch mit einiger Sicherheit ausführen. Damit ist aber auch die Grenze erreicht.

Mit Hilfe von Jodeosin und Aether gelingt dagegen selbst die Titration durch Tausendstel-Normal-Schwefelsäure noch mit grosser Schärfe. Zur Herstellung dieser Lösungen muss man reines oder wenigstens neutralisiertes Wasser verwenden, da sonst die alkalischen Verunreinigungen, die aus den zur Aufbewahrung des destillierten Wassers dienenden Glasgefässen stammen, schon wesentlich stören. In Gefässen aus gutem Glase sind Tausendstel-Normallösungen einige Zeit haltbar.

Die zu untersuchende alkalische Lösung wird in einem Stöpselfläschehen mit sehr verdünnter ätherischer Eosinlösung überschichtet und der Mischung, unter zeitweisem kräftigen Schütteln, soviel der titrierten Säure zugesetzt, dass die wässerige Schicht soeben aus rot in farblos übergeht. Jedem verbrauchten Kubikcentimeter Säurelösung entsprechen dann 0,031 mg Natron (Na $_2$ O) oder 0,047 mg Kali (K $_2$ O).

Kolorimetrische Alkalibestimmung. Die beschriebene Titration gestattet noch mit grosser Sicherheit in 100 ccm Wasser die Bestimmung von Alkalimengen, die 0,1 mg Natron (Na<sub>2</sub>O) äquivalent sind. Für noch kleinere Mengen ist das Verfahren nicht mehr anwendbar; es tritt dann die kolorimetrische Prüfung ein.

Schüttelt man eine wässerige, sehr verdünnte Alkalilösung mit einer ätherischen Eosinlösung, deren Gehalt an Jodeosin dem Alkali gegenüber im Ueberschuss ist, so färbt sich die Alkalilösung, unter Bildung von Eosinalkali, je nach der Menge des vorhandenen Alkalis mehr oder weniger stark rosa. Aus der Intensität der Färbung kann man einen Schluss auf den Gehalt der Alkalilösung ziehen. Bei der

<sup>1)</sup> Vgl. Art. 132.

Ausführung der kolorimetrischen Analyse sind jedoch bestimmte Bedingungen einzuhalten 1).

Bei einer Prüfung mit Jodeosin reagieren alle an das Wasser abgegebenen alkalischen Bestandteile des Glases: Natron, Kali, Kalk u. s. w. Man kann also immer nur die ihrem Gesamtbetrage äquivalente Menge Natron (oder Kali) ermitteln.

Prüfung mit Jodeosin und Aether<sup>2</sup>). Nach der Ausarbeitung der im vorhergehenden Artikel kurz beschriebenen Prüfungsmethoden hatten Mylius und Foerster als nächstes praktisches Ziel ins Auge gefasst, unter den damals im deutschen Handel befindlichen Gläsern für chemische Geräte das beste herauszufinden. Zu dem Zwecke wurden von angesehenen Handlungen sowohl Kolben als Flaschen zur vergleichenden Prüfung durch die Reichsanstalt bezogen; es war ersucht worden, die besten zugänglichen Glasarten zu liefern und die Bezugsquellen anzugeben. Die Geräte hatten einen Inhalt von 250 bis 300 ccm; die Kolben waren kugelig, die Flaschen cylindrisch, sodass die benetzten Glasflächen näherungsweise bestimmt werden konnten.

Vorversuche. Um die geeignetste Art der Prüfung zu ermitteln, wurden über die Wirkung des Wassers auf Glasoberflächen unter verschiedenen äusseren Bedingungen die folgenden Vorversuche ausgeführt.

A. Die Kolben und Flaschen wurden durch wiederholtes Ausspülen mit Wasser<sup>3</sup>) von den anhaftenden Verwitterungsprodukten befreit und dann <sup>24</sup> Stunden lang mit Wasser von <sup>20</sup> in Berührung gelassen. Darauf wurde die Alkalität des Wassers kolorimetrisch oder titrimetrisch bestimmt. In der folgenden Zusammenstellung bedeuten die Zahlen die Menge des von einem Quadratdecimeter Glasoberfläche an das Wasser abgegebenen Alkalis, ausgedrückt in tausendstel Milligramm Natron.

Diese Stärke des ersten Angriffs ist ganz von den Veränderungen abhängig, die die Glasoberfläehe vorher erfahren hat, insbesondere von dem Grade der eingetretenen Verwitterung.

B. Die bezeichneten Flaschen wurden noch einen zweiten, dritten und vierten Tag in derselben Weise behandelt wie am ersten

<sup>1)</sup> Wegen dieser Bedingungen und ihrer Begründung, sowie wegen aller Einzelheiten über die kolorimetrische und titrimetrische Methode vgl. M. u. F. III.

<sup>2)</sup> M. u. F. IV. 315.

<sup>3)</sup> Hier und im folgenden ist immer neutrales Wasser gemeint.

Nr.	Kolben			Alkali
Ι.	Kähler & Martini			5
2.	Schweig & Comp., Weisswasser			
3.	Kavalier, Sazava (Böhmen) .			12
4.	Böhmisches Hohlglas			14
5.	Fettke & Ziegler, Doebern			25
6.	Leybolds Nachf., Köln			5.3
7.	Böhmisches Glas			66
8.	Warmbrunn, Quilitz & Comp.,			
9.	Schilling, Gehlberg			83
IO.	Tritschler & Comp., Stuttgart .			309
II.	Hütte in Lambach, bayr. Wald			435

Nr.	Flaschen					
I. III. IV. V. VI. VII. VIII. IX.	Böhmisches Hohlglas Warmbrunn, Quilitz & Comp., Tsch Fettke & Ziegler, Doebern Schilling, Gehlberg Kähler & Martini Leonhardi, Schweppnitz Stender, Lampspringe Hütte in Schweppnitz Leybolds Nachf. in Köln	ernitz	30 31 42 76 189 201			

Tage. Später blieb das Wasser noch dreimal je eine Woche mit den Gläsern in Berührung, wobei die durchschnittlich in einem Tage aufgenommene Alkalimenge ermittelt wurde. Es fanden sich so die folgenden Beträge, die wieder in tausendstel Milligramm und für ein Quadratdecimeter Glasoberfläche zu verstehen sind.

Alkaliabgabe in je 24 Stunden.

Flasche	1. Tag	2. Tag	4. Tag	5.—11. Tag	12.—18. Tag	19.—25. Tag
I. III. IV. V. VI. VII. VIII. IX.	23 30 31 42 76 189 202 340 499	2,9 6,7 6,8 16 28 53 65 101	3,0 4.5 4,4 11 21 16 20 16 53	2,0 1,5 2,6 8,0 15 9 11	0,66 0,8 1,4 5,2 10,9 6,2 8,8 6,9 22,7	0,25 0,5 2,8 5,3 3,1 4,5 3,9 12,6

Wie man sieht, ist die Abgabe alkalischer Bestandteile an das Wasser am ersten Tage erheblich grösser als an den folgenden. Auch die ursprüngliche Reihenfolge der Gläser nach ihrer Angreifbarkeit erfährt einige Verschiebungen.

Es ist nicht notwendig, anzunehmen, dass die äusserste Glasoberfläche besonders reich an Alkali sei. Das Wasser hat, nachdem die äusserste Schicht ausgelangt ist, eine schwer durchlässige Schicht von Calciumsilikat und Kieselsäure zu durchdringen, um dem Glase weitere Alkalimengen zu entziehen.

C. Hierauf wurden Flaschen von gleicher Herkunft wie die vorigen nach und nach jedesmal eine Stunde lang mit Wasser von 80° in Berührung gelassen und dann schnell abgekühlt. Die in der ersten, zweiten, . . . . , zehnten Stunde vom Wasser gelösten Alkalimengen wurden je für sich bestimmt. Da die Versuche einige weniger genaue Werte ergeben hatten, so wurde noch eine ähnliche Versuchsreihe mit drei Kolben aus möglichst verschiedenen Glasarten ausgeführt und dabei besonders auf die genaue Einhaltung der Temperatur Rücksicht genommen. Die folgenden Angaben über die gelösten Alkalimengen sind ebenso zu verstehen wie die früheren.

Kolben	I.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
	Stde.	Stde.	Stde.	Stde.	Stde.	Stde.	Stde.	Stde.	Stde.	Stde.
2 6 9	23 137 360	4,4 52 129	4,4 3 I 94	25	4,2 19 69	18	3,8 17 55	15	3,8 16 52	3,8

Die erste Stunde bringt mehr Alkali in Lösung als 24stündige Wirkung von kaltem Wasser. Bei guten Gläsern nähert sich die Alkaliabgabe an kaltes wie an warmes Wasser, berechnet für die Zeiteinheit und Oberflächeneinheit, rascher einem konstanten Betrage als bei schlechten.

D. Nach den beschriebenen Versuchen werden sich Glasflaschen bei längerem Gebrauche immer besser verhalten. Bei besonders guten Gläsern findet nach einiger Zeit überhaupt kaum noch eine merkliche Abgabe von Alkali statt; in weniger guten wird aber nach jahrelangem Gebrauche destilliertes Wasser immer noch alkalisch.

Warburg und Ihmori haben darauf hingewiesen, dass man Glasoberflächen durch Kochen mit Wasser alkaliarm machen könne. Es wurde daher auch noch untersucht, inwieweit man diesen Umstand zur Verbesserung von Glasgeräten benutzen könnte. Dabei stellte sich heraus, dass bei weniger guten Gläsern, die zur Aufnahme von kaltem Wasser bestimmt sind, eine vorläufige Behandlung mit heissem Wasser sehr vorteilhaft sein würde. Man darf aber nicht darauf rechnen, bei schlechten Gläsern dadurch die Abgabe von Alkali ganz aufzuheben. Selbst ein 100 Stunden hindurch fortgesetztes Kochen mit Wasser schützt diese nicht vor späterer Zersetzung durch kaltes Wasser.

E. Wenn Glas durch heisses Wasser so stark angegriffen wird, wie es bei den früheren gewichtsanalytischen Prüfungen der Fall war, so verwischen sich die Unterschiede in der Angreifbarkeit verschiedener Glasarten in hohem Grade. Das wurde an den drei Kolben Nr. 2, 6, 9 nachgewiesen, die bereits eine zehnstündige Behandlung mit Wasser von 80° erfahren hatten. Dieselben Kolben wurden noch 6 Stunden lang mit reinem, im Platinapparate destillierten Wasser im siedenden Wasserbade digeriert. Dabei wurden von je einem Quadratdecimeter Glasoberfläche Alkalimengen abgegeben, die äquivalent waren:

o,89 mg Na<sub>2</sub>O bei Nr. 2 1,51 ... , ... , 6 2,50 , , , ... , 9.

Hiernach würden sich für die Angreifbarkeit der drei Gläser die Verhältniszahlen ergeben:

1:1,8:2,8.

Aus den Versuchen bei 80° folgen dagegen die Verhältniszahlen:

1:6:15,7 in der ersten Stunde1:4,2:13,7 ,, neunten ,.

Die Prüfung der Gläser durch den energischeren Angriff ist also viel weniger empfindlich. Bei diesem wurden durch Eindampfen der entstandenen Lösungen auch die Gesamtmengen der gelösten Stoffe bestimmt; sie waren wenig voneinander verschieden und beliefen sich auf 4 bis 6 mg vom Quadratdecimeter.

F. Wenn die Prüfung der Angreifbarkeit des Glases durch Wasser zuverlässige Resultate ergeben soll, so ist grosse Sorgfalt darauf zu verwenden, dass die Temperatur des Wassers sich nicht im Laufe eines Versuches ändert. Mylius und Foerster haben den Einfluss der Temperatur durch Parallelversuche an vier gleichen Kolben (von Greiner & Comp.) mit Wasser von 0°, 18°, 40°, 80° gezeigt. Die Alkaliabgabe, wieder ausgedrückt in tausendstel Milligramm Natron und berechnet für ein Quadratdecimeter Glasoberfläche, betrug

in 24 Stunden bei 00: 1,9
,, ,, ,, 180: 6,4
în 1 Stunde bei 420: 9,1
,, ,, ,, 800: 153.

Technische Prüfung von Glasgefässen. Aus den Vorversuchen ergiebt sich, dass die genaue Prüfung eines Glases in Bezug auf sein Verhalten gegen Wasser ein eingehendes Studium erfordert. Doch kann dem Bedürfnis nach einer empfindlichen und leicht ausführbaren Methode zur Vergleichung von Glasgeräten verschiedenen Ursprungs genügt werden, indem man die zuvor noch nicht gebrauchten Gefässe unter gleichen äusseren Bedingungen dem Angriff des Wassers aussetzt und die dabei in Lösung gegangenen Alkalimengen mit einander vergleicht. Die Einseitigkeit der Prüfung, die auf gleichzeitig gelöste Kieselsäure keine Rücksicht nimmt, muss dabei in den Kauf genommen werden. Mit dem angedeuteten Vorbehalt haben Mylius und Foerster das folgende Verfahren vorgeschlagen.

Die zu prüfenden Gefässe werden zunächst drei Tage lang mit kaltem Wasser (von 20°) behandelt; die entstandene Lösung, die die Verwitterungsprodukte enthält, wird beseitigt. Dann beschickt man die Gefässe mit reinem Wasser und lässt sie auch mit diesem drei Tage lang in Berührung. Die jetzt erhaltene Lösung wird mit Jodeosin und Aether auf ihren Alkaligehalt geprüft. Die auf gleiche Glasoberflächen bezogenen Alkalimengen dienen als Mass für die Angreifbarkeit der Gläser durch kaltes Wasser.

Nach dieser Vorschrift sind die folgenden Ergebnisse gewonnen; nur wurde bei der Vorbehandlung der Gefässe am zweiten Tage frisches Wasser eingefüllt. Ausserdem wurden die Glasgefässe nach der Prüfung mit kaltem Wasser auch noch einer einstündigen Wirkung heissen Wassers (von 80°) unterworfen.

Glasart				Gefäss	20 <sup>0</sup>	80°
Kähler & Martini .				Kolben	0,1	6,7
Schweig & Comp	٠			,,	1,5	8,9
Kavalier				,,	2,1	8,9
Fettke & Ziegler				,,	3,7	29
Normalthermometerglas				,,	4,0	43
Böhmisches Hohlglas				Flaschen	10	43
Böhmisches Hohlglas				Kolben	7,2	78
Warmbrunn, Quilitz &				Flaschen	8,9	81
Fettke & Ziegler					7,6	107
Leybolds Nachf				Kolben	13	176
Hütte in Lambach .			•			203
Warmbrunn, Quilitz &				"	13	-
Böhmisches Glas	C	Om	).	,,	17	211
	٠	•	•	,,,	2 I	200
Schilling	٠			Kolben	26	270
Schilling				Flaschen	2 I	341
Stender			٠	,,	41	279
Leonhardi				7,	41	378
Hütte in Schweppnitz				,,	50	33 I
77:11 0 25 11				,,	51	405
Tritschler & Comp				Kolben	40	558
Leybolds Nachf				Flaschen	100	472
and the state of t				1 Iuscucii	100	4/-

Wie früher bedeuten die Zahlen tausendstel Milligramm Natron, abgegeben von einem Quadratdecimeter Glasoberfläche.

Aus den vorstehenden Zahlen ist ersichtlich, dass zwar die Mehrzahl der untersuchten Glasgefässe für die gewöhnlichen Arbeiten im chemischen Laboratorium brauchbar ist, dass jedoch nur wenige auch strengeren Ansprüchen an die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser genügen.

Chemische Zusammensetzung von sechs der untersuchten Glasarten. Mylius und Foerster kommen zu dem Schlusse, dass unter den Kolben die von Kähler und Martini, von Schweig & Comp. und von Kavalier, unter den Flaschen die aus böhmischem Hohlglas als die besten von allen untersuchten anzusehen seien. Von diesen teilen sie die folgenden Analysen mit; ausserdem wird noch die Zusammensetzung der Kolben 6 und 9 mitgeteilt, die neben 2 zu den Versuchen unter E gedient haben.

	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	$\Lambda l_2 O_3 + Fe_2 O_3$
Kähler-Martini, K. Schweig & Comp., K. Kavalier, K., Böhm. Hohlgl., Fl. Leyb. Nachf., K. Schilling, K.	75,4	9,3	4,4	9,9	1,0
	78,8	10,1	3,6	7,2	0,3
	79,1	6,4	6,7	7,6	0,2
	76,5	9,2	5,5	8,2	0,6
	76,5	10,4	6,6	5,9	0,6
	76,5	13,4	5,3	5,8	2,2

Für das hier an letzter Stelle stehende Glas werden ausserdem noch  $0,2\,^0/_0$  MnO angegeben. Alle Zahlen sind in Gewichtsprozenten zu verstehen.

Um die Vergleichung der analytischen Angaben zu erleichtern, wird dann berechnet, wieviel Moleküle Alkali (Kali oder Natron) und wieviel Moleküle Kalk auf 6 Moleküle Kieselsäure in den einzelnen Gläsern enthalten sind. Dieser Berechnung liegt die bei den Glastechnikern verbreitete Ansicht zu Grunde, dass ein Glas, in dem auf 6 Moleküle SiO<sub>2</sub> je ein Molekül Alkali und Kalk komme, besonders widerstandsfähig gegen chemische Einflüsse sei. Die Berechnung für die vier besten Glasarten liefert die in der folgenden Zusammenstellung angegebenen Zahlen. Noch sind die entsprechenden Werte für das von Stas bei seinen Atomgewichtsbestimmungen gebrauchte Geräteglas zum Vergleiche hinzugefügt.

	Auf 6 Moleküle SiO <sub>2</sub> kommen								
	Kähl.	Schweig	Kav.	Böhm. Gl.	Stas				
Mol. Alkali Mol. CaO	0,95 0,85	0,90	0,72 0,57	0,99 0,69	0,76 0,86				

Die prozentische Zusammensetzung des Stasschen Glases ist: 77 SiO<sub>2</sub>, 5 Na<sub>2</sub>O, 7,7 K<sub>2</sub>O, 10,3 CaO.

**139.** Fortsetzung: Abgeänderte Prüfung mit Jodeosin und Aether. Spätere Versuche haben gezeigt, dass die von vornherein angewandte dreitägige Vorbehandlung mit Wasser von 20° vollkommen genügte, um alle Verwitterungsprodukte, die der Oberfläche eines zu untersuchenden Glases anhaften, zu entfernen. Dagegen stellte sich nicht bloss heraus, dass zur Gewinnung von sicheren Zahlen bei der Prüfung mit kaltem Wasser auf Erhaltung konstanter Temperatur besondere Sorgfalt verwendet werden müsse, sondern auch, dass zur Bestimmung der von guten Gläsern an Wasser abgegebenen Alkalimengen die Dauer der Einwirkung kalten Wassers (von 20°) auf eine Woche und die der Behandlung mit heissem Wasser (von 80°) auf drei Stunden ausgedehnt werden müsse.

Diese abgeänderte Prüfung hat dann Foerster benutzt, um einige bei der ersten Anwendung der Jodeosinmethode bereits als hervorragend gut erkannte Glasarten noch genauer unter sich und mit anderen zu vergleichen <sup>1</sup>).

Im ganzen wurden dieser Untersuchung 14 verschiedene Gläser unterworfen, deren Zusammensetzung hier folgt.

Nr.	SiO,	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	${\rm Al_2O_3}$	Alkali
I = 59III 2 = 165III 3 4 5 6 7 8 9 10 = 16III 11 15 16 17	71,9 74,4 75,9 76,6 76,8 76,3 75,1 77,6 77,2 67,5 70,6 74,1 68,9 57,3	11,0 9,8 7,6 6,7 6,4 8,3 4,9 10,0 10,1 14,0 14,3 9,0 13,7	5,8 6,6 6,2 7,0 11,8 4,3 4,6 	7,0 10,4 9,5 10,0 8,1 7,6 7,8 7,7 7,0 11,2 6,8 7,2	5,0 3,5 0,3 0,6 0,4 0,3 0,5 0,3 0,4 2,5 2,9 0,4 3,2	10,8 10,0 11,2 11,0 10,4 12,7 12,8 12,6 13,0 14,0 14,0 15,4 18,0 11,0

Die Gläser I — II waren als widerstandsfähig bekannt; 15 und 16 sind Beispiele von leichter angreifbaren Handelsgläsern, 17 ist ein gutes Bleikrystallglas. Die Nummern I, 2, 10 sind Jenaer Schmelzungen; I ist Borosilikat- und 10 ist Normal-Thermometerglas.

Beizufügen sind in der Tabelle: 12 $^0/_0$  B $_2$ O $_3$  bei Nr. 1, 5 $^0/_0$  ZnO bei Nr. 2,  $7^{-0}/_0$  ZnO und 2 $^0/_0$  B $_2$ O $_3$  bei Nr. 10, 30 $^0/_0$  PbO bei Nr. 17.

<sup>1)</sup> F. V.

Die immer nur kleinen Mengen von MnO sind hier nicht berücksichtigt. Die Schlussspalte giebt an, wieviel Moleküle Alkali auf je 100 Moleküle der glasbildenden Oxyde entfallen.

Die Prüfung wurde an Kolben aus den 14 Glasarten vorgenommen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt, in der die Zahlen angeben, mit wieviel tausendstel Milligramm Natron (Na<sub>2</sub>O) die von einem Quadratdecimeter Glasoberfläche an das Wasser abgegebenen Alkalimengen äquivalent sind. Die letzte Spalte verzeichnet das Verhältnis der in 3 Stunden bei 80° abgegebenen zu der in 8 Tagen bei 20° gelösten Menge.

Nr.	Abgabe vo	n Alkali in	Verhältnis
141.	8 Tagen bei 20°	3 Stunden bei 800	venianns
1 = 59 <sup>III</sup>	2,5	2,7	Ι,Ι
$2 = 165^{III}$	2,1	6,3	3,0
3	10,7	28,4	2,65
4	8,9	28,2	3,17
4 5 6	13,1	26,8	2,05
	14,0	56	4,00
7 8	14,5	45	3,10
	14,9	50	3,40
9	17,8	66	3,72
10 == 19III	16,6	65	3,91
II	27	98	3,63
15	32	217	6,78
16	77	654	8,5
17	74	350	4,73

Die beiden an der Spitze stehenden Gläser 59<sup>III</sup> und 165<sup>III</sup> sind gegen kaltes und heisses Wasser ungleich widerstandsfähiger als irgend ein anderes von allen hier untersuchten. Bei 59<sup>III</sup> findet Foerster den Grund hierfür in dem hohen Gehalt an sauren Oxyden; Kieselsäure und Borsäure machen zusammen fast 84 Prozent des Glassatzes aus.

Weiter schliesst Foerster aus seinen Beobachtungen, dass bei den Gläsern 3 bis 9 und 11, die als Muster der besten im Handel vorkommenden Gläser für chemischen Gebrauch bezeichnet werden, die Zahl der Alkalimoleküle, die nach den analytischen Angaben auf je 100 Moleküle der glasbildenden Oxyde kommen, von wesentlicher Bedeutung für die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser sei. Die Meinung der Glastechniker, dass die Annäherung an die Zusammensetzung

den Ausschlag gebe, finde z. B. bei den Gläsern 8 und 11 keine Stütze, da 11 dieser sogenannten Normalformel viel näher komme als 8 und doch von Wasser erheblich stärker angegriffen werde. Die früher von R. Weber¹) besonders betonte grosse Bedeutung, die das richtige Verhältnis von Kalk zu Alkali und Kieselsäure besitze, äussere sich erst bei etwas weniger guten Gläsern in vollem Umfange wofür 11 und 15 Beispiele böten.

Die beiden Gläser 7 und 8 seien ein weiterer Beweis für die von Mylius und Foerster schon früher gemachte Bemerkung, dass es bei besseren Gläsern gleichgültig sei, ob sie Kali oder Natron enthalten.

Nach dem Verhalten von 8 und 9 würde eine geringfügige Erhöhung des Alkaligehaltes die Widerstandsfähigkeit gegen Wasserschon merklich vermindern.

Das Verhältnis der durch heisses und durch kaltes Wasser dem Glase entzogenen Alkalimengen schwankt erheblich. Bei den schlechteren Kalkgläsern steigt es mit ihrer Angreifbarkeit durch Wasser. Bei dem Bleikrystallglas 17 erscheint es verhältnismässig klein, was darauf zurückgeführt wird, dass eine Schicht von hydratisiertem Bleisilikat auf dem Glase entstehe, wodurch die weitere Einwirkung des Wassers erschwert werde.

Schliesslich werden für Fälle, in denen es sich um Widerstandsfähigkeit gegen kaltes Wasser handelt, also z. B. für die Herstellung der feinsten Libellen, die mit den Nummern 1 bis 8 bezeichneten Glasarten empfohlen.

Erwähnt sei auch noch die Mitteilung<sup>2</sup>), dass infolge der durch die Arbeiten der physikalisch-technischen Reichsanstalt gegebenen Anregung Geräte aus Stasschem Glase technisch hergestellt seien.

140. Fortsetzung: Prüfung der Angreifbarkeit des Glases durch überhitztes Wasser. Die Art des Angriffes, den Wasser unter Druck bei Temperaturen über seinem Siedepunkte auf Glas ausübt, kommt bei Wasserstandsgläsern an Dampfkesseln sowie bei den im chemischen Laboratorium gebrauchten Einschliessröhren in Betracht.

Orientierende Versuche über die Frage hat Foerster 1892 veröffentlicht<sup>3</sup>). Sie waren in der Weise angestellt, dass Glasröhren etwa zu drei Vierteln mit destilliertem Wasser gefüllt, ohne Entfernung der Luft zugeschmolzen und dann, aufrecht stehend, sechs Stunden lang in siedendem Anilin (auf 183°) erhitzt wurden. Nach-

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 6. 431. (1879.)

<sup>2)</sup> Chem. Repert., Supplem. z. Chemikerzeit. 16. 257.

<sup>3)</sup> F. I. 2494 - 2497.

her war die innere Oberfläche des Glases scharf in zwei Teile gesondert, von denen der eine mit der Flüssigkeit, der andere mit dem Dampfe in Berührung gestanden hatte.

Unter dem Einflusse des Wasserdampfes hatte sich das Glas mit einer mehr oder weniger dicken Schicht eines weissen, undurchsichtigen Zersetzungsproduktes überzogen. Diese korrodierte Schicht liess sich mechanisch ablösen. Die lufttrockene Substanz gab an kaltes Wasser leicht Alkali und Kieselsäure ab.

Die vom flüssigen Wasser angegriffene Glasoberfläche war mehr oder weniger stark mit einer weissen, flockigen, leicht zu entfernenden Masse bedeckt, von der auch Teile im Wasser aufgeschwemmt waren; sie bestand vorwiegend aus Kieselsäure mit wenig Kalk. Die in Lösung gegangenen Alkalimengen waren so erheblich, dass sie auch bei den besten bis dahin gebräuchlichen Röhren durch Titration mit Zehntel-Normalsäure bestimmt werden konnten. Daneben waren auch beträchtliche Mengen von Kieselsäure gelöst. Die Analyse ergab aber in einem Falle, dass das Glas auch hier in demselben Sinne ausgelaugt war, wie bei niedrigeren Temperaturen.

Für vier Glasarten wurden die nach sechsstündigem Erhitzen auf 183° im Wasser gelösten Alkalimengen durch Titration mit Zehntel-Normalsäure, unter Anwendung ganz verdünnter ätherischer Jodeosinlösung als Indikator, bestimmt. Die Mittelwerte aus mehreren Versuchen giebt Foerster an, wie folgt.

### Auf 1 Quadratdecimeter gab in Lösung:

Α.	Gewöhnliches	Wasserstandsglas		22,4	mg	$Na_2O$	
T)	D						

B. Besseres ,, . . . . 13,7 ,, ,,

C. Verbrennungsröhrenglas v. Kavalier . 7,1 " "

D. Jenaer Verbundglas<sup>1</sup>) . . . . . . . . . . . . . . . . ,

Die innere Schicht der Verbundglasröhren besteht aus dem Borosilikat-Thermometerglase 59<sup>III</sup>, das sowohl für sich allein als auch im Verbundglase sich gegen überhitztes Wasser besser bewährte als die anderen untersuchten Gläser, von denen C bis dahin als das widerstandsfähigste Glas für Wasserstandsröhren bezeichnet wurde. Das Borosilikat wurde unter den oben angegebenen Bedingungen weder vom Wasser noch vom Wasserdampf korrodiert, sondern blieb, im Gegensatz zu den übrigen Gläsern, vollständig glatt und durchsichtig.

<sup>1)</sup> Vgl. Seite 246.

Eine eingehendere und genauere Prüfung hat Foerster¹) später mit zehn Gläsern vorgenommen, die hier die Nummern: 1, 4, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16 tragen. Soweit diese Nummern mit den im vorhergehenden Artikel gebrauchten übereinstimmen, bezeichnen sie auch dieselben Gläser, doch folgt der bequemeren Uebersicht wegen hier eine vollständige Tabelle über die chemische Zusammensetzung der Glasarten.

O.2.						
Nr.	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	$\mathrm{Al_2O_3}$	Alkali
1 = 59 <sup>III</sup> 4 7	71,9 76,6 75,1	11,0 6,7 4,9	6,6	9,5 7,6	5,0 0,6 0,5	10,8 11,0 12,8
9 10 == 16HI 11 12*	77,2 67,5 70,6	10,1	4,6 - 0,6	7,7 7,0 11,2 5,8	2,5 2,9 0,2	13,0 14,0 14,6 10,4
13* 14* 16	78,9 73.0 — 68,9	1,0 12,9 — 13,7	14,0 1,8 — 6,7	7,2	1,3	13,8

Zu den Zahlen, die Gewichtsprozente bedeuten, sind noch hinzuzufügen: 12  $^0/_0$  B $_2$ O $_3$  bei Nr. 1, 7  $^0/_0$  ZnO und 2  $^0/_0$  B $_2$ O $_3$  bei Nr. 10; für Nr. 14 ist die Zusammensetzung nicht angegeben, und endlich hat auch der Gehalt an MnO keine Berücksichtigung gefunden  $^2$ ). Die mit einem \* bezeichneten Nummern sind drei aus dem Handel bezogene Wasserstandsgläser, von denen die beiden ersten als besonders brauchbar bezeichnet wurden. Die letzte Spalte ist zu verstehen wie im vorhergehenden Artikel.

Die Prüfung verlief in folgender Weise. Abschnitte von Röhren aus den verschiedenen Glasarten wurden bei 100° getrocknet, gewogen, mit Wasser in sorgfältig gereinigte eiserne Röhren eingeschlossen und vier Stunden lang auf 190° erhitzt. Nach Oeffnung der abgekühlten Röhren wurde durch Titration mit Hundertstel- oder Zehntel-Normalsäure die vom Wasser aufgenommene Alkalimenge (in äquivalentem Natron) bestimmt, während gleichzeitig die von locker anhaftenden Zersetzungsprodukten befreiten Röhrenstücke bei 500–550° getrocknet und dann auf ihre Gewichtsabnahme untersucht wurden. Diese Gewichtsabnahme ist in der folgenden Zusammenstellung der Beobachtungen in der zweiten Spalte angegeben, und zwar bedeuten die Zahlen Milligramm für je ein Quadratdecimeter Glasoberfläche; bei dem Glase 11 war die Uebereinstimmung der Einzelbeobachtungen nicht hinreichend, um einen wahrscheinlichen Mittel-

<sup>1)</sup> F. V.

<sup>2)</sup> Er ist F. V. 387 angegeben.

Nr.	Abgabe von je	e 100 qcm Glaso	berfläche in mg	Moleküle
141,	im ganzen	an Alkalien	äquiv. Na <sub>2</sub> O	$SiO_2$
$I = 59^{III}$	23,7	3,5	3,5	6,0
4	17,2	5,6	4,6	2,65
7	51,3	15,4	11,1	3,35
9	67	16,4	14.7	3,57
$10 \approx 10 \mathrm{HI}$	34	6,4	6,4	4.42
1.1	2	7,3	7,3	
I 2*	63	16,2	10,7	4,5
13*	37	8,3	8,3	3,6
14*	87	_	20	
16	126	61	52	1,3

wert zu bilden. Die vom Wasser aufgenommenen Alkalimengen, ausgedrückt durch die ihnen äquivalenten Mengen Natron, sind in der vierten Spalte verzeichnet. Aus ihnen sind die wirklich gelösten Mengen in der dritten Spalte unter der Voraussetzung berechnet, dass die Alkalien in demselben Verhältnisse in das Wasser übergehen, in dem sie vorher im Glase vorhanden waren, wobei die geringe Menge an gelöstem Kalk vernachlässigt wurde. Wenn man endlich die so gefundenen Beträge von dem Gewichtsverluste im ganzen abzieht, so erhält man das Gewicht der in Lösung gegangenen Kieselsäure. Die fünfte Spalte enthält die Zahl der Kieselsäuremoleküle, die auf je ein Alkalimolekül in Wasser übergehen.

Die Reihenfolge der Gläser nach den bei 190° abgegebenen Alkalimengen ist verschieden von der aus ihrem Verhalten bei 20° und 80° abgeleiteten. Foerster hebt hervor, dass die kalk- und zinkreichen Gläser, deren Zusammensetzung der sogenannten Normalformel:

nahe kommt, weit widerstandsfähiger seien als kalkarme und kieselsäurereiche Gläser, die sich in ihrer Zusammensetzung dem Wasserglase nähern. Entsprechend ihrer grösseren Löslichkeit nehmen die kalkarmen Gläser bei 1900 erhebliche Wassermengen in sich auf und blättern daher bei nachträglichem Erhitzen stark ab, während diese Erscheinung bei den kalk- und zinkreichen Gläsern: 4, 10, 11, 13 sich nicht zeigt.

Die bei 1900 in das Wasser übergehenden Kieselsäuremengen sind im Verhältnis zu dem gleichzeitig gelösten Alkali so gross, dass sie bei der Beurteilung von Wasserstandsröhren in Betracht gezogen werden müssen.

Nach der Menge gelösten Alkalis beurteilt, erscheint das Borosilikat 59<sup>III</sup> als das widerstandsfähigste aller hier untersuchten Gläser;

nach der Menge der gelösten Kieselsäure scheint es von Nr. 4, aber auch nur von diesem, etwas übertroffen zu werden. Abgesehen hiervon, nimmt 59<sup>III</sup> unter den zu Wasserstandsröhren geeigneten Gläsern auch insofern den ersten Platz ein, als es durch den Angriff stark überhitzten Wassers seiner Durchsichtigkeit nicht beraubt wird; erst beim Erhitzen über 250° wird seine Oberfläche durch Wasser oder Wasserdampf korrodiert. Im Gegensatz hierzu werden unter den übrigen Gläsern gerade die widerstandsfähigen mit hohem Kalkgehalt ziemlich rasch durch das auf der Oberfläche zurückbleibende Kalksilikat getrübt. Endlich wird auch noch darauf hingewiesen, dass Röhren aus 59<sup>III</sup> sich sehr gut bewährt haben, wenn es sich darum handelte, neutrale Substanzen mit Wasser bei hohen Temperaturen einzuschliessen.

**141.** Fortsetzung: Verwitterung der Glasoberfläche. Die Haltbarkeit eines Glases in feuchter Luft hängt in erster Linie allein von seiner Widerstandsfähigkeit gegen den Angriff durch Wasser ab. Trockene Kohlensäure vermag, wie Bunsen gezeigt hat<sup>1</sup>), auf ganz wasserfreies Glas keinerlei Wirkung auszuüben.

Es ist anzunehmen, dass hygroskopische Gläser zunächst Wasser in ihrer Oberflächenschicht chemisch binden, wobei der von Foerster gekennzeichnete Quellungsvorgang<sup>2</sup>) eintritt. Dadurch werden nach und nach alkalische Bestandteile des Glases in Freiheit gesetzt, und erst mit diesen kann die Kohlensäure der Luft in Reaktion treten.

Die Versuche über die Angreifbarkeit des Glases durch kaltes Wasser geben also zugleich ein Mass für seine Verwitterungsfähigkeit<sup>3</sup>).

Die aus frei gewordenem Alkali und Kohlensäure der Luft entstandenen Karbonate Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> setzen sich beim Trocknen krystallinisch ab. Sie lassen sich leicht durch Abspülen mit Wasser beseitigen. Mylius und Foerster haben gezeigt, dass die Menge der ausgewitterten Alkalikarbonate sehr bedeutend sein kann<sup>4</sup>). Ihre mit elf Flaschen ausgeführten Versuche geben allerdings kein Mass für die Auswitterungsfähigkeit der Glasarten, da nicht bekannt war, wie lange und unter welchen Umständen die Flaschen gelagert hatten. In einzelnen Fällen war eine sichere Bestimmung überdies nicht möglich, da durch das Ausspülen mit Wasser die Glasoberfläche schon merklich angegriffen wurde.

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 24. 321. (1885.)

<sup>2)</sup> Vgl. Seite 356.

<sup>3)</sup> F. II. 2919.

<sup>4)</sup> M. u. F. IV. 323.

142. Fortsetzung: Prüfung an dem elektrischen Leitungsvermögen der durch Berührung von Glas und Wasser entstehenden Lösung. Ein sehr einfaches und dabei verhältnismässig genaues Mass für die Angreifbarkeit des Glases durch Wasser gewinnt man durch Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens der bei dem Angriff entstehenden Lösung von Bestandteilen des Glases. Zu einer systematischen Untersuchung ist das Hilfsmittel zuerst von F. Kohlrausch benutzt worden 1).

Die Beobachtung des Leitungsvermögens bestätigt ganz allgemein, dass Glas durch Wasser nach und nach zersetzt wird, und dass es nicht nach Art schwer löslicher Stoffe unverändert in Lösung geht, bis ein bestimmter Sättigungspunkt erreicht ist. Körper wie Gips, Kalkspat, Flussspat, Schwerspat, Chorsilber geben in kurzer Zeit mit Wasser eine Lösung, die bei konstanter Temperatur ihr Leitungsvermögen nicht mehr ändert und die bei einem neuen Aufguss von Wasser sich ebenso wiederherstellt. Bei dem Glase dagegen ist eine Löslichkeitsgrenze überhaupt nicht anzugeben. Wochen- und monatelanges Behandeln mit demselben Wasser vermehrt die gelöste Menge immer noch weiter, wenn auch weniger rasch als anfangs.

Die Möglichkeit, den zeitlichen Verlauf der chemischen Wirkung des Wassers auf Glas bequem verfolgen zu können, ist ein besonderer Vorteil, den die physikalische Prüfungsmethode bietet.

Die untersuchten Glasarten. Im ganzen hat Kohlrausch in seiner ersten umfangreichen Arbeit 31 Glasarten untersucht. Ausser einigen von ihm selbst beschafften Flaschengläsern waren es Röhrengläser, die ihm von der physikalisch-technischen Reichsanstalt überlassen wurden, und eine Sammlung vorwiegend optischer Gläser aus dem Jenaer glastechnischen Laboratorium. Für die Röhrengläser, die zum Teil bereits durch die Jodeosinprobe oder analytisch auf ihr Verhalten gegen kaltes oder heisses Wasser geprüft waren, wurde in der Reichsanstalt die chemische Zusammensetzung ermittelt. Die Flaschengläser wurden teils in der Reichsanstalt, teils im Jenaer Laboratorium analysiert. Der Sendung von Jenaer Gläsern waren die Analysen beigefügt.

Kohlrausch hat dann die Zusammensetzung aller Gläser auf Aequivalentprozente umgerechnet, wobei sich die in der folgenden Tabelle verzeichneten Zahlen ergaben. Es ist aber zu beachten, dass hierbei als Aequivalentgewichte die Molekulargewichte der glasbildenden Oxyde gerechnet wurden, wie sie in der Tabelle unter die chemischen Formeln dieser Oxyde gesetzt sind. In der Uebersicht

I) K. I. und II.

Zusammensetzung nach Aequivalentprozenten.

						è							
Nr.	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	$Al_2O_3$	MgO	PbO	ZnO	MnO	BaO	$\mathrm{As_2O_3}$	$B_2O_3$	$P_2O_5$
141.	60	62	94	56	102	40	223	81	70	153	198	70	142
I	67,6	16,3	3,52	10,0	2,29		_		0,17			_	
4	77,0	9,7	3,64	9,2	0,44					_	_		
5	72,1	20,3	1,31	3,96	2,11		_		0,25				
6	76,2	4,85	II,I	2,99			<u> </u>	_	0,09	_			_
7	69,0	14,5	_	7,74	1,52			5,35	0,18	_	_	1,77	
8	78,0	5,66	6,61		_		9,55		0,08	_	0,08		_
9	50,9	******		_			49,0	_	0,01		0,07	<b>—</b>	<u> </u>
10	73,6	5,1	10,1	9,62	<u> </u>	-	Barraire	_	0,09		0,06	1,36	
ΙI	76,2	11,6	2,75	9,03	0,40		_		Spur	-	_		_
I 2	81,8	1,41	8,87	7,61	0,31	_	-	_		_	_		_
13	68,2	13,9	4,53	10,9	2,18		_	_	0,3	_		_	
14	70,8	8,23	9,49	7,97			-	2,36	0,09		0,10	0,91	_
15	73,1	14,2	4,63	7,33	0,24	0,31			0,18		<u> </u>		
16	68,8	14,1	4,0	11,2	1,7				0,2	-	—		
17	70,6	15,9	3,9	8,1	I,I	_		_	0,4	_	_	_	_
18	72,1	17,5	3,9	4,9	1,3		_		0,3				
19	65,6	1,23	6,47		_		1,03	12,2	0,08	9,97	0,11	3,27	
20	57,3	_	3,58		<u> </u>		—	12,5	0,16	21,0	0,13	5,42	
2 I	71,4	3,53	7,78	_	_		-	4,50	0,05	9,52	0,07	3,13	
22	71,6	6,38	8,40			<u> </u>	_	12,2	0,03	_	0,07	1,41	
23	74,8	11,3	7,11	_	0,75				0,06		0,06	5,90	
24	74,9	5,52	10,9		_			1,69	0,10	4,25	0,14	2,44	
25	61,7		24,9	_			_	10,8	0,07	2,38	0,11	_	_
26	65,4	<u> </u>	4,68	******	-	_	29,7	_	0,15		0,11	_	
27	71,2	0,77	8,08	_			19,7		0,12		0,09		
28	76,0	1,93	7,39			_	14,4	-	0,14	_	0,11		~
29	77,0	0,80	10,6		-	0,12	11,5			_	-	<b>—</b>	
30		_	14,8	_	11,3	11,6	_			_	0,72	4,98	56,6
31		4,12	_	_	10,0		6,87	12,6	-	-	0,15	66,3	

fehlen die mit den Nummern 2 und 3 bezeichneten Gläser, die nicht analysiert wurden.

Zur weiteren Kennzeichnung der fraglichen Glasarten dienen noch die folgenden Bemerkungen.

Nr.	Bemerkung.
I	Thüring. Flaschengl. v. mittl. Güte aus Stützerbach.
2	Gutes Flaschenglas von unbekannter Herkunft, alt,
3 4 5 6 7 8	längere Zeit mit Wasser in Berührung gewesen.
4	
5	Schlechtes Flaschengl. von unbekannter Herkunft.
6	Weiches Crown (Soft Crown), Jenaer Schmelz, 359.
7	Normalthermometerglas, Jenaer Schmelz. 16 <sup>III</sup> .
8	Extra leichtes Flint, Jenaer Schmelz. 788.
9	Schwerstes Flint, ", ", S. 164.
10	Engl. Crownglas, " " 283.
ΙI	Thüringer Glas A aus Gehlberg.
I 2	Böhmisches Kaliglas.
13	Thüringer Glas B aus Stützerbach.
14	Feils Crownglas, Jenaer Schmelz. 260.
15	Thüringer Glas C.
16	,, ,, D aus Stützerbach.
17	Schlechtes Thüringer Glas E.
18	", ", ", F.

Nr.	Bemęrkung,					
19	Zink-Barium-Crown,	Jenaer	Schmelz.	463.		
20	Schwerstes Barium-Crow	/n, ,,	,,	634.		
2 I	Barium-Crown.			227.		
22	Gewöhnl. Zink-Crown,	9.7	,,	493.		
23	Borosilikat-Crown.	11	11	599.		
24	Engl. Crown mit Baryt,	99	11	861.		
25	Kali-Crownglas,	93	21	365.		
26	Sehr schweres Flint,	23	,,,	303.		
27	Gewöhnliches Flint,	22	11	824.		
28	Engl. Leichtflint,	23	11	677.		
29	Bleikrystallglas.					
30	Leicht. Phosphat-Crown	, ,,	19	(vgl. O. 225)		
31	Boratflint	3 3	11	(vgl. S. 8).		

Das Leitungsvermögen wird von Kohlrausch immer für eine Lösung angegeben, deren Temperatur  $18^{\circ}$  beträgt. Ermittelt wurde es fast immer in demselben kleinen Gefäss (von 20 ccm), dessen häufig kontrollierte Quecksilberwiderstandskapacität  $138 \cdot 10^{-7}$  Siemens-Einheiten betrug. Als Masseinheit für das Leitungsvermögen der Glaslösungen diente die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers bei null Grad. Die hierauf bezogenen und noch mit  $10^{10}$  multiplizierten Masszahlen bezeichnet Kohlrausch mit dem Buchstaben k.

Das reinste Wasser, das sich in grösseren Mengen herstellen lässt, hat ungefähr den Wert k=1. Das von Kohlrausch gewöhnlich gebrauchte Wasser war nach der Destillation längere Zeit in einem lose bedeckten Ballon aufbewahrt und zeigte für sich den Wert k=1 bis k=2. In jedem Falle wurde dieser Wert von dem an der Lösung beobachteten abgezogen.

Der Reduktionsfaktor. Wenn eine Glaslösung den Leitungswert k hat und ihr Gehalt an gelösten Stoffen  $R \cdot k$  Milligramm im Liter beträgt, so soll R als ihr Reduktionsfaktor bezeichnet werden.

Durch Versuche mit Lösungen von reinen Alkalien und Wasserglas fand Kohlrausch die folgenden Reduktionsfaktoren:

Lösung von	R
NaOH	0,22
KOH	0,28
$Na_2SiO_3$	0,50
$K_2SiO_8$	0,64.

Auch für 11 Gläser wurde die gleiche Bestimmung durch Eindampfen der wässerigen Lösung ausgeführt. Sie ergab die folgenden Werte von R:

N	Nr. 1		25.	5	I	16	
F	< ===	0,4	0,41	0,48	0,63	0,7	
Nr.	7	13	11	4	T 2	. 31	
R =	0,73	0,8	0,9	1,8	2,2	5,2.	

Die hohen Werte des Reduktionsfaktors bei den Gläsern 4, 12, 31 zeigen an, dass Stoffe in Lösung gegangen sind, die zum Leitungsvermögen wenig beitragen; Kohlrausch vermutet Kieselsäure und Borsäure. Für sehr schwache Lösungen würde ein grösseres R auch aus einem anderen Grunde entstehen können. Bei verdünnten Lösungen von neutralen Salzen ist das Leitungsvermögen ungefähr dem Gehalte proportional; bei sauren oder, wie hier, alkalischen Lösungen wächst es anfangs langsamer und wird erst mit zunehmendem Gehalte diesem proportional.

Wasser in Flaschen. Gewöhnliche Stöpselflaschen aus den Gläsern 1, 2, 3, 4, 5 wurden mit reinem Wasser beschickt und täglich öfter bewegt. Die noch neuen Flaschen aus dem Glase 1 waren vor Beginn

	5.		I.		2.	3.	4.	
	k	M	k	M	k	k	k	M
Nach I Tage	16	0,48	_	_	www.	_	_	
" 5 Tagen	33	1,0	1,6	0,09	_		_	
,, 10 ,,	54	1,6	2,7	0,15			_	
,, 20 ,,	_	—	5,0	0,27	0,8	0,6	0,20	0,04
,, 40 ,,	_				1,6	0,7		
,, 80 ,,	120	3,6	I 2	0,65	4,0	1,7	0,49	0,09
,, 160 ,,			22	Ι,2		_		_
7 Stunden auf 80°	800	24	69	3,7	49	2,7	_	_
19 ,, ,, ,,	1250	37	001	5,4	93	5,2		

des Versuches rasch mit Wasser gereinigt. Wie aus der vorstehenden Uebersicht der Beobachtungsergebnisse hervorgeht, nahm k in sehr verschiedenem Masse zu. Soweit R bekannt war, ist auch die von einem Quadratdecimeter Glasfläche in Lösung gegangene Stoffmenge berechnet und in Milligramm unter dem Buchstaben M verzeichnet.

Die Erwärmung auf 80° beschleunigt die Auflösung bei 5, 1, 2 sehr stark; wenig empfindlich zeigt sich 3. Das beste Glas 4 hatte k nach zehnstündiger Erwärmung auf 60° nur um etwa 0,15 vermehrt; bei 90° stieg hier k um 2 und in der Nähe von 100° um etwa 5.

Nach der Behandlung mit heissem Wasser und ebenso nach längerer Behandlung mit Säure waren die bessern Gläser gegen Wasser widerstandsfähiger als vorher.

Geätzte Glasoberflächen. Je eine Flasche aus den beiden Gläsern 1 und 4 wurde mit Flusssäure angeätzt und dann von neuem auf ihr Verhalten gegen kaltes Wasser geprüft. Die Widerstandsfähigkeit beider hatte sich nicht wesentlich geändert.

Glaspulver. Die am Anfange dieses Artikels verzeichneten Glasarten, mit Ausnahme von 2, 3, 6, hat Kohlrausch auch in Pulverform untersucht. Die Glasproben wurden zu dem Zwecke in einer Achatschale so fein zerrieben, dass man unter dem Pistill keine Körner mehr fühlte, und die Pulver anfingen, einen Brei zu bilden. Die Oberfläche von einem Gramm der Pulver war nach mikroskopischer Schätzung von der Grössenordnung eines Quadratmeters.

Die aus den Gläsern 1, 4, 5 7, 11, 12 hergestellten Pulver wurden in verschlossenen Flaschen, deren schwache Eigenlösung in Rechnung gesetzt werden konnte, mit der hundertfachen Menge Wasser übergossen und acht Tage hindurch öfter geschüttelt. Dann liess man absitzen, goss die Flüssigkeit sehr vorsichtig ab und erneuerte das Wasser.

Der erste Aufguss löste schon in der ersten Minute beträchtliche Mengen; aber die Lösungsgeschwindigkeit nahm rasch ab, und zwar im allgemeinen um so rascher, je widerstandsfähiger das Glas von vornherein war.

Der zweite Aufguss beginnt immer mit einer geringeren Lösungsgeschwindigkeit als der erste, zeigt dann aber einen ähnlichen Verlauf wie dieser, indem die Lösungsgeschwindigkeit erst rasch, dann langsamer abnimmt.

Ein dritter Aufguss, der noch gemacht wurde, zeigte gegen den zweiten eine ähnliche Abstufung wie dieser gegen den ersten.

Die Pulver befanden sich mit Wasser von  $17^{\,0}$  in Gefässen mit Platinelektroden und Thermometer. Der Wert von k wurde nach der Methode von F. Kohlrausch mit dem Telephon in der Wheatstoneschen Brücke bestimmt. Da für die sechs Gläser der Reduktionsfaktor R bekannt war, so liess sich der Gehalt der Lösungen in Milligramm im Liter aus k berechnen. So war es möglich, die Zunahme des Gehaltes nach beliebigen Zeitabschnitten in bequemer Weise zu beobachten. Dies geschah bei allen drei Aufgüssen jedesmal nach 2 Minuten, 1 Stunde, 1 Tage, 1 Tage.

Aus den von Kohlrausch übersichtlich zusammengestellten Beobachtungen<sup>1</sup>) ergiebt sich der Gesamtangriff, den die Gläser erfahren, sein Verlauf während der Dauer von acht Tagen und die

<sup>1)</sup> K. II. 3567.

grössere oder geringere Hartnäckigkeit, womit der Angriff beim zweiten und dritten Aufguss noch fortgesetzt wird. Einen gewissen Einblick erhält man durch folgenden nach Kohlrausch wiedergegebenen Auszug. Die erste Spalte giebt die Nummern der sechs Glasarten an, der zweite die Summe des durch alle drei Aufgüsse im Verlaufe von acht Tagen Gelösten, ausgedrückt in Milligramm auf ein Liter Wasser. In der dritten Spalte ist unter III: I das Verhältnis des Gehaltes, den der dritte Aufguss in acht Tagen erreichte, zu dem des ersten in gleicher Zeit berechnet. Die vierte Spalte enthält die Summe der drei Werte von k, die im ersten, zweiten und dritten Aufguss nach Verlauf von je acht Tagen beobachtet wurden und mit  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  bezeichnet sind.

Nr.	mg/l	III:I	$k_1 + k_2 + k_3$
7	136	0,15	186
ΙI	189	0,15	210
4	281	0,11	156
I	357	0,21	568
I 2	405	0,25	184
5	992	0,40	2070

Die übrigen Glaspulver wurden etwas anders behandelt. Vor der Behandlung mit der hundertfachen Menge Wasser wurde ein einmaliger Aufguss mit der zwanzigfachen Menge hergestellt, um konzentriertere Lösungen zu erhalten. Dabei entstanden in zwei Tagen Lösungen, die bei den schlechtesten Kalksilikaten 1200 mg im Liter enthielten, bei den besten 200 mg. Bei den kalkfreien Gläsern geht das Minimum noch tiefer, während des Maximum 3000 mg erreicht, und beim Boratflint stieg der Gehalt sogar auf 6000 mg. Von den schwersten Bleisilikaten löste sich dauernd verschwindend wenig; da aber das Leitungsvermögen anfangs zu steigen pflegte, um später wieder abzunehmen, so vermutete Kohlrausch, dass zunächst Stoffe in Lösung gegangen seien, die dann wieder ausgeschieden würden, was sich auch durch einen fest haftenden Niederschlag an den Flaschenwänden bestätigt fand.

Da die meisten Lösungen nicht eingedampft wurden, so liessen sich durchgängig nur die beobachteten Werte von k vergleichen. In einer hier wiedergegebenen Uebersicht verzeichnet Kohlrausch zunächst unter  $k_0$  den bei dem ersten Aufguss mit der 20 fachen Wassermenge gefundenen Wert von k. Dann folgt unter K die Summe der drei k, die bei den drei aufeinander folgenden Aufgüssen mit der 100 fachen Wassermenge in je 8 Tagen entstanden, vermehrt um den fünften Teil von  $k_0$ . Dabei sind zwei Umstände zu beachten.

Die Temperaturschwankungen während der Versuchsdauer waren zwar nicht erheblich, doch hatte sich ein überraschend grosser Temperatureinfluss herausgestellt. Kohlrausch schätzte die Vergrösserung von k durch eine Temperaturerhöhung von 10 auf 10 Prozent und hat danach korrigiert.

Ferner ist der zunächst berechnete Wert von K mit s/2,5 multipliziert, wobei s das specifische Gewicht des Glases bezeichnet. Die so erhaltenen K beziehen sich auf gleiche Volumina Glas, indem eine Glasart vom specifischen Gewichte s0,5 zu Grunde gelegt wird.

Die Gläser 1, 4, 5, 7, 11, 12 sind in die Tabelle mit aufgenommen. Um dem Aufguss mit der zofachen Wassermenge ungefähr Rechnung zu tragen, wurde hier das k des dritten Aufgusses um 1/5 seines Betrages vergrössert und dann zu den k der beiden ersten addiert; die Summe ist unter K eingetragen.

Um auch gleich die zweite Haupteigenschaft der Gläser: die grössere oder geringere Hartnäckigkeit des Angriffes, dem sie ausgesetzt waren, zu kennzeichnen, folgt unter  $k_{\infty}$  das Leitvermögen, das nach etwa halbjährigem Auslaugen mit 4 bis 6 mal erneutem Wasser ein neuer Aufguss mit der 100 fachen Wassermenge nach 8 Tagen aufwies.

Wo der Reduktionsfaktor R bekannt war, ist schliesslich auch noch die während des halbjährigen Auslaugens gelöste Menge in Prozenten der angewandten Pulvermenge geschätzt und in der letzten Spalte verzeichnet.

In der Tabelle sind die bleihaltigen und die kieselsäurefreien Glasarten von den übrigen getrennt. Innerhalb jeder der drei Gruppen, die sich auf diese Weise ergeben, sind die Gläser nach steigenden Werten von K geordnet.

Die Tabelle bestätigt die bei der Anwendung von heissem Wasser gemachte Erfahrung, dass im grossen und ganzen der Gehalt an Alkali die Löslichkeit bestimmt. Auch scheint das Kali die Löslichkeit mehr zu befördern als Natron.

Sehr einfach verläuft die Reihe der Bleigläser 9—29; die Löslichkeit steigt mit dem Alkaligehalt, nur 29 tritt aus der Reihe heraus, vielleicht infolge seines hohen Kaligehaltes.

Borsäure neben Kieselsäure scheint günstig zu wirken. Ein merkwürdiges Beispiel bietet das Borosilikat 23; es enthält fast nur Alkali, Kieselsäure und Borsäure und gehört zu den wenig löslichen Gläsern. Das Boratflint 31 dagegen löst in erstaunlichem Masse.

Das Phosphat 30 unterscheidet sich wenig von den Silikatgläsern.

Nr.	$k_0$	K	$k_{\infty}$	Gel. Proz.
19	120	50	8	
20	180	80	10	
2 I	210	130	15	
22	270	130	7	_
4		170		
7	270	180	10	2,0
10	380	200	80	_
23	490	220	8	
II	360	220	7	2,7
I 2	320	230	7	7
13	440	230	40	3,5
14	420	320	I 2	
15	730	420	50	_
16	600	460	20	5
24	680	570	30	
I		640		_
17	1200	860	60	_
18	2600	2200	200	13
5		2300		
25	7000	6800	500	30
9	5	I	0	
26	40	9	0	-
27	300	100	7	
28	360	130	7	
8	350	190	6	
29	800	350	30	_
30	500	320	20	_
31	1000	1000	60	50

Die Lösungen reagierten mehr oder weniger stark alkalisch, mit Ausnahme der von dem Phosphat herrührenden.

Wenn auch nicht zu erwarten ist, dass die Löslichkeit nach langem Auslaugen der anfänglichen proportional sei, oder auch nur die gleiche Reihenfolge der Glasarten liefere, so überrascht doch der Wert von  $k_{\infty}$  bei dem englischen Crown 10. Während es in der ersten Zeit zu den besten Gläsern gehört, zeigt es nach halbjährigem Auslaugen eine beträchtliche Löslichkeit.

Einfluss der Temperatur. Bei einigen Glaspulvern wurde, nachdem sie bereits längere Zeit mit Wasser behandelt waren, die Temperatur geändert. Die Auflösungsgeschwindigkeiten

bei: 10,8° 17,2° 23,6° verhielten sich wie: 1 zu 2,7 zu 7,4.

Ein ähnlich grosser Einfluss der Temperatur ist auch früher von E. Pfeiffer beobachtet worden.

Eine Reihe von Pulvern, die bereits ein halbes Jahr lang mit kaltem Wasser ausgelaugt waren, hat Kohlrausch mit ihren letzten Hovestadt Jenaer Glas.

Aufgüssen 7 Stunden hindurch auf 80° erhitzt. Das dabei erreichte Leitvermögen vergleicht Kohlrausch mit der Summe der bei den kalten Aufgüssen während des halben Jahres gefundenen Leitvermögen. Es ist durchschnittlich fast halb so gross wie diese Summe; doch ist das Verhältnis bei den verschiedenen Gläsern sehr ungleich.

Hygroskopisches Verhalten von Glaspulvern. Von 11 verschiedenen Gläsern wurden sehr feine, frisch zerriebene Pulver in Mengen von etwa einem Gramm auf einem Platinschälchen zwei Tage lang unter einer Glocke neben Wasser gestellt und dann wieder gewogen. Die aufgenommenen Wassermengen, ausgedrückt in Prozenten der Glasmengen, waren:

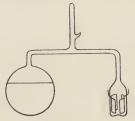
Nr.	Wasser	K	$R \cdot K$
I 2	$2^{0}/_{0}$	230	506
ΙI	2	220	198
7	2	180	131
13	4	230	184
15	5	420	_
16	5	460	322
I	5	640	403
17	7	860	_
18	9	2200	880
5	10	2300	1104
25	18	6800	2788.

Zum Vergleiche sind die Werte von K aus der Tabelle Seite 385 beigefügt und, soweit der Reduktionsfaktor R bekannt ist, auch die Werte von  $R \cdot K$  berechnet. Es ergiebt sich, dass die Gläser, mit Ausnahme des kieselsäurereichen böhmischen Kaliglases Nr. 12, sich nach ihrem mehr oder weniger hygroskopischen Verhalten ungefähr ebenso ordnen, wie nach ihrer Löslichkeit in Wasser. Man wird also die mutmassliche Löslichkeit eines Glases in Wasser einigermassen nach den Wassermengen beurteilen können, die es in Pulverform unter den angegebenen Bedingungen aufnimmt.

Verbesserung einer Glasoberfläche durch lange Berührung mit Wasser. Zu den Hindernissen, auf die man bei den Versuchen zur Herstellung von ganz reinem Wasser gestossen ist, gehört die Einwirkung der Luft bei der Destillation. F. Kohlrausch hat gezeigt, dass das elektrische Leitungsvermögen des Wassers durch Destillation im Vakuum bedeutend verkleinert werden kann. Der dabei benutzte Apparat (Fig. 28) ist nach Art des Wasserhammers

konstruiert. Eine Glaskugel von 100 bis 200 ccm Inhalt dient als Retorte. Sie ist durch eine T-förmige, zum Füllen dienende Röhre

mit einem kleineren Gefässe verbunden, das die Vorlage bildet und zur Messung des Widerstandes im Destillate mit zwei Platinelektroden versehen ist. Unter Anwendung eines Heizbades von  $30^{0}$  bis  $45^{0}$  und eines Kühlbades von  $0^{0}$  bis  $-8^{0}$  werden die erforderlichen 6 bis 8 ccm Wasser in das Widerstandsgefäss hinüberdestilliert.



Figur 28.

Durch diese Destillation in einem Vakuum von etwa 0,01 mm Quecksilber hat Kohlrausch (1884) die Leitungsfähigkeit des Wassers bis auf den Wert:

$$k = 0.25$$

herabzusetzen vermocht¹).

Das bei den Versuchen gebrauchte Gefäss wurde dann zehn Jahre mit Wasser ausgelaugt. Dabei hatte sich die Widerstandsfähigkeit der Glasoberfläche gegen den Angriff durch Wasser in solchem Grade gesteigert, dass Kohlrausch und Heydweiller (1894) den Versuch, in dem kleinen Destillierapparate reines Wasser darzustellen, mit gutem Erfolge wieder aufnehmen konnten<sup>2</sup>).

Das Gefäss wurde am 5. Januar 1894 mit Wasser vom Werte k=0.75 beschickt und  $1^{1}/_{2}$  Stunden lang evakuiert. Das dabei zurückgebliebene Luftbläschen hatte die Grösse eines Stecknadelknopfes; der Luftdruck über dem Wasser war demnach auf  $1/_{4000}$  mm Quecksilber zu schätzen. Der Wert von k war auf etwa den vierten Teil des ursprünglichen Betrages gesunken. Nun wurden in zwei Monaten 45 Destillationen ausgeführt, die zunächst ein immer besseres Wasser lieferten. Der Wasservorrat in dem Gefäss vergrösserte während dieser Zeit, wie nicht anders zu erwarten war, sein Leitungsvermögen. Die Zunahme von k fand aber sehr langsam statt; die so lange Zeit hindurch ausgelaugte Glasoberfläche war also sehr widerstandsfähig geworden.

Eine Uebersicht über den Verlauf dieser Versuche, nach denen es nicht unmöglich scheint, in guten Glasgefässen völlig reines Wasser darzustellen, gewährt die folgende Tabelle, deren erste Spalte die Nummer des Destillates angiebt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 44. 48. (1885.)

<sup>2)</sup> K. u. H.

Nr.	nach	k des		
1/1.	Tagen	Vorrates	Destillates	
1	0	0,17	0,075	
3	1	0,18	0,069	
7	10	0,35	0,058	
13, 14, 15	16	0,43	0,044	
20, 21	22	0,53	0,0425	
23	23	0,55	0,0412	
27	24	0,57	0,0409	
31	31	0,69	0,0409	
35	39	0,82	0,0405	
36	39	0,82	0,0404	
42	55	1,05	0,0407	

Nach etwa 30 Destillationen ist also im Destillate die untere Grenze mit k=0,04 erreicht worden, während Destillation in Luft nicht weniger als k=0,7 erreichen lässt.

Nähere Angaben über die Glasart, mit der dieser Erfolg erzielt wurde, sind nicht gemacht.

143. Einwirkung der wässerigen Lösungen von Alkalien auf Glas. Die Art des Angriffes, den alkalische Lösungen auf die Glasoberfläche unter verschiedenen Bedingungen ausüben, hat Foerster, vorwiegend auf Grund eigener Beobachtungen, in übersichtlicher Weise beschrieben 1).

Da bei der Einwirkung von Wasser auf Glas Alkali in Freiheit gesetzt wird, so lässt sich die Wirkung wässeriger Alkalilösungen von der des Wassers nicht trennen. Solange sich das dem Glase durch Wasser entzogene Alkali in verhältnismässig konzentrierter Lösung in unmittelbarer Nähe der Glasoberfläche befindet, verstärkt es den Angriff in doppelter Weise: einmal indem es die Quellung der Oberflächenschicht des Glases in hohem Masse befördert, dann dadurch, dass es, namentlich bei höherer Temperatur, die Lösung von Kieselsäure veranlasst. Diffundiert das Alkali von der Oberfläche des Glases hinweg in das Wasser hinein, so wird die Lösung in der Regel so stark verdünnt, dass es den Angriff des Wassers nicht mehr zu verstärken imstande ist.

Sehr verdünnte Alkalilösungen, etwa Tausendstel-Normallösungen, greifen nämlich die Glasoberfläche nicht merklich stärker an, als reines Wasser.

Wenn aber der Gehalt der Lösung wesentlich höher ist, wobei er freilich, absolut genommen, noch immer sehr gering sein kann, so wird der Angriff verstärkt, und diese Wirkung nimmt mit stei-

<sup>1)</sup> F. IV. 459.

gender Konzentration ziemlich rasch zu. Bei Kalk-Alkali-Gläsern findet dann eine Zersetzung in dem Sinne statt, dass ihnen Alkalisilikat entzogen wird, während Calciumsilikat zurückbleibt. Reine einprozentige Natronlauge löst bei 100° aus gewöhnlichem Kalkglas so viel auf, dass das Glas durch das zurückbleibende Calciumsilikat getrübt erscheint.

Wird die Konzentration der Alkalilösung noch weiter gesteigert, so erstreckt sich der Angriff schliesslich auch auf das Calciumsilikat: doppelt normale Natronlauge löst Kalk-Alkali-Gläser als solche auf.

Von nun an wird durch eine weitergehende Erhöhung des Gehaltes der Alkalilösung in keinem Falle der Angriff noch wesentlich verstärkt. Die Löslichkeit des Glases in Natron- und Kalilauge nimmt bei gewöhnlicher Temperatur sogar erheblich wieder ab, wenn die Konzentration sehr hoch steigt, und bei 100° bleibt sie nahezu konstant. Ganz konzentrierte Ammoniaklösung dagegen greift das Glas sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei 100° weit schwächer an als eine weniger starke Lösung. Hiernach empfiehlt es sich, kaustische Alkalien immer in möglichst starken Lösungen in Glasgefässen aufzubewahren.

Nach der Stärke des Angriffes auf Glas ordnen sich die hauptsächlich in Betracht kommenden alkalischen Lösungen absteigend in folgende Reihe: Natronlauge, Kalilauge, Ammoniakwasser, Barytwasser.

Die Unterschiede, die sich bei ungleich zusammengesetzen Glasarten in der Widerstandsfähigkeit gegen Wasser zeigen, treten in ihrer Angreifbarkeit durch alkalische Lösungen in der Regel weit weniger hervor. Doch sind Schmelzungen von ähnlichem Typus im allgemeinen in Alkalien um so löslicher, je stärker sie von Wasser angegriffen werden.

Die Belege für die vorstehenden allgemeinen Sätze finden sich grösstenteils in einer von Foerster an vier Kalkgläsern durchgeführten Untersuchung<sup>1</sup>). Diese vier Glasarten zeigen als Vertreter der früher am meisten im Handel vorkommenden Gläser eine gewisse Einförmigkeit in der chemischen Zusammensetzung. Ein vergleichendes Urteil über das chemische Verhalten verschiedener Glastypen gewinnt man aus einer späteren ergänzenden Arbeit von Foerster<sup>2</sup>). Diese erstreckt sich auf 12 von den 14 Gläsern, die in Bezug auf ihr Verhalten gegen Wasser der genaueren Prüfung mit Jodeosin und

<sup>1)</sup> F. I. 2497.

<sup>2)</sup> F. V. 384.

Aether unterworfen wurden<sup>1</sup>). Sie sind hier wieder mit den ihnen früher beigelegten Nummern: 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 16, 17 bezeichnet. Da die verschiedenen Alkalien Glas in qualitativ übereinstimmender Weise angreifen, so genügte es, mit Lösungen von Natron, als dem wirksamsten Alkali zu arbeiten. Es wurden daher Kolben aus den 12 Glasarten drei Stunden lang mit zweifach normaler, kieselsäurefreier Natronlauge in einem Paraffinbade auf 100° erhitzt; nach dieser Behandlung wurde ihre Gewichtsabnahme bestimmt. Die in der folgenden Tabelle unter: Natronlauge bei 1000 aufgeführten Zahlen geben die so gefundene Gewichtsabnahme wieder, berechnet in Milligramm für ein Quadratdecimeter Glasoberfläche. Zum Vergleiche sind daneben unter: Wasser bei 800 die bereits früher mitgeteilten Zahlen wiederholt, die angeben, mit wieviel tausendstel Milligramm Natron die Alkalimengen äquivalent sind, die in drei Stunden von je einem Quadratdecimeter Glasoberfläche an Wasser von 800 abgegeben wurden 2).

Nr.	Natronlauge bei 1000	Wasser bei 80
I	67,3	2,7
2	39.7	6,3
3	35,4	28,4
4	37,5	28,2
6	39,8	56
7	37.7	45
8	38,5	50
9	42,4	66
IO	46,5	65
ΙI	31,3	98
16	46	654
17	58	350

Wenn im allgemeinen die Gläser in Natronlauge um so löslicher sein sollen, je stärker sie von Wasser angegriffen werden, so sind hier doch die im Verhalten gegen Wasser auftretenden Unterschiede stark verwischt. Am meisten fällt aber auf, dass das gegen Wasser widerstandsfähigste Borosilikat  $I=59^{\rm III}$  von Natronlauge am stärksten angegriffen wird. Foerster führt diese Erscheinung auf den Borsäuregehalt zurück

<sup>1)</sup> Vgl. Art. 139.

<sup>2)</sup> Für das hier fehlende Glas Nr. 5, das in seiner Zusammensetzung dem Stasschen Glase nahe steht, giebt Foerster bei anderer Gelegenheit (F. II. 2922) die beiden Zahlen: 37 und 27 an.

und teilt mit, dass sie sich auch schon bei Anwendung schwacher Alkalilösungen zeigte. So löste z.B. Zehntel-Normalnatronlauge von dem Borosilikatglas 45 mg, während unter gleichen Bedingungeu das Kalkglas 6 nur 26 mg abgab.

Von den beiden zinkhaltigen Gläsern  $2=165^{\rm III}$  und  $10=16^{\rm III}$  nimmt besonders das erste nicht die Stellung ein, die sein günstiges

Verhalten gegen Wasser erwarten liess.

Umgekehrt widersteht das kalkreiche und thonerdehaltige Natronglas 11 dem Angriff durch Alkali am besten, während es gegen Wasser nur geringe Widerstandsfähigkeit zeigt.

Man wird hiernach nur bei Glasarten von ähnlicher Zusammensetzung aus dem Verhalten gegen Wasser einen Schluss über das

Verhalten gegen alkalische Lösungen ziehen dürfen.

144. Wirkung von Säuren auf Glas. Nachdem frühere Arbeiten über die Einwirkung von Säuren auf Glas zu Ergebnissen geführt hatten, die sich zum Teil widersprachen, hat Foerster die Untersuchung der Frage von neuem aufgenommen und zu einem gewissen Abschluss gebracht. Ausser der ausführlichen Mitteilung seiner Beobachtungen<sup>1</sup>) ist auch eine zusammenfassende Uebersicht<sup>2</sup>) veröffentlicht.

Versuche bei 100° wurden mit Rundkolben aus drei Kalkgläsern A, B, C ausgeführt; es sind Nr. 8, 15, 16 in dem Verzeichnisse Seite 371, dessen Nr. 17 hier H wird. Nach dem Reinigen, Trocknen und Wägen wurden die Kolben im Paraffinbade auf 100° erhitzt und mit der auf 100° vorgewärmten Säurelösung gefüllt. Nachdem die Säure 6 Stunden lang bei der angegebenen Temperatur mit dem Glase in Berührung gewesen war, wurde sie entfernt und die Gewichtsabnahme der gereinigten und wieder getrockneten Kolben bestimmt.

Angewandt wurden: Schwefelsäure in 6 verschiedenen Verdünnungen mit Wasser und auch rein; Salpetersäure in 5, Salzsäure in 5, Essigsäure in 3 Konzentrationen; endlich zum Vergleiche reines Wasser.

Dabei stellte sich heraus, dass ein und dasselbe Glas stets die gleiche Gewichtsmenge verlor, gleichgültig, ob es mit Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure behandelt war, und ob die Säure tausendstel-normal, normal oder zehnfach normal war. Nur

<sup>1)</sup> F. III.

<sup>2)</sup> F. II. und ebenso F. IV.

bei noch erheblich konzentrierteren Säuren wurde eine schwächere Wirkung beobachtet als bei den verdünnten. Im Vergleich zu dem Angriff, den reines Wasser ausübte, war die Wirkung der Säuren immer schwach; sie erreichte in einzelnen Versuchen mit A nur  $^1/_{15}$  und in solchen mit C höchstens etwa  $^1/_3$  jenes Angriffes. Aus diesem Verhalten zieht Foerster den Schluss, dass Säuren in wässeriger Lösung keine merkliche unmittelbare Wirkung auf Glas ausüben, sondern nur die Wirkung des Wassers, durch das sie verdünnt sind, beeinträchtigen.

Versuche mit überhitzten Säuren hat Foerster an drei Kalkgläsern: D, E, F, von denen D als minderwertig, E und F als recht gut gekennzeichnet werden, in folgender Weise vorgenommen. Cylindrische Röhrenstücke aus den drei Gläsern wurden bei 100° getrocknet und gewogen, mit der Säurelösung in weitere Glasröhren eingeschlossen, im Glycerinbade vier Stunden lang entweder auf 160° oder auf 190° erhitzt und danach auf ihre Gewichtsabnahme geprüft.

Auch hier zeigte sich wieder, dass die Stärke des Angriffes so verschiedener Säuren wie Schwefelsäure und Essigsäure, bei gleicher, durch die Zahl der in einem Liter Wasser enthaltenen Aequivalente gemessener Konzentration, dieselbe war. Doch trat hier bei ein und derselben Säure der Einfluss der Konzentration stärker hervor; wieder in dem Sinne, dass mit wachsender Konzentration der Angriff schwächer wurde. Die gleiche Beobachtung wurde auch gemacht, als man verschieden starke Salzsäure bei 260—270° auf ein grob gepulvertes Kalkglas sechs Stunden hindurch einwirken liess. Von reinem Wasser wurden die Gläser *D, E, F* wieder unter gleichen Bedingungen erheblich stärker angegriffen als von den Säuren.

Erklärung des Verhaltens der Kalkgläser gegen Säurelösungen. Um das beschriebene Verhalten der Kalkgläser gegen wässerige Säuren zu erklären, geht Foerster davon aus, dass die Säuren eine unmittelbare Wirkung auf die Gläser nicht ausüben, der Angriff vielmehr ausschliesslich von dem gleichzeitig vorhandenen Wasser ausgehe. Es wird dadurch leicht verständlich, dass ein starker Säuregehalt den Angriff abschwächt, indem er die Konzentration des Wassers vermindert. Ein weiterer, wohl wichtigerer Grund für den Einfluss der Säuren ergiebt sich aber durch folgende Erwägung.

Die Wirkung des Wassers auf Glas besteht in erster Linie darin, dass es Alkali aus dem Glase in Freiheit setzt; das frei gewordene Alkali aber befördert dann den weiteren Angriff in bekannter Weise. Bei Gegenwart einer Säure wird jedoch das dem Glase entzogene Alkali immer wieder neutralisiert, also seine fördernde Wirkung verhindert. Die Neutralisation erfolgt in konzentrierten Säuren rascher und vollständiger als in verdünnten. Der Unterschied tritt deutlich hervor, wenn die aus dem Glase frei werdenden Alkalimengen gegenüber den in unmittelbarer Nähe des Glases befindlichen Säuremengen beträchtlich sind, wie es immer bei hohen Temperaturen der Fall ist.

Bei der Gegenwart von Säuren ist somit die Wirkung des Wassers auf Glas nur mehr oder weniger beeinträchtigt, bleibt aber dem Charakter nach unverändert. Der ganze Unterschied beruht darauf, dass die Ansammlung von freiem Alkali in der Lösung verhindert wird. Nun bringt aber das durch heisses Wasser gelöste Alkali auch reichliche Mengen von Kieselsäure in Lösung; auch hier greift die Neutralisation des Alkalis durch Säuren hindernd ein. Daher kommt es, dass durch Säurelösungen die Alkalien weit vollständiger ausgelaugt werden als durch reines Wasser.

Die vorstehenden Schlüsse dürfen nicht auf Silikate von beliebiger Zusammensetzung angewandt werden. Es ist bekannt, dass es Kalk und Kali enthaltende Silikate giebt, die durch Säuren, insbesondere durch Salzsäure, unmittelbar angegriffen werden. Der Angriff ist dem des Wassers weit überlegen und nimmt mit der Konzentration der Säure zu. Durch besondere Versuche an Wollastonit (CaSiO<sub>3</sub>) und einem Labradorit konnte Foerster den Unterschied gegenüber dem Verhalten der Gläser bestätigen. Auch das geschmolzene Metasilikat Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> wird von konzentrierteren Säuren stärker zersetzt als von verdünnteren und von diesen stärker als von Wasser. Dagegen wurde eine Schmelzung von der Zusammensetzung Na<sub>2</sub>O·3SiO<sub>2</sub> durch Säurelösungen nur in gleicher Weise angegriffen, wie die Gläser. Foerster zieht daraus den Schluss, dass das Verhalten der Gläser seinen Grund in ihrem hohen Gehalt an Kieselsäure habe. In der That werden Glasarten mit ungewöhnlich niedrigem Kieselsäuregehalt von wässerigen Säuren stark angegriffen.

Verhalten von Bleigläsern. Mit drei Bleigläsern: G, H, I, hat Foerster bei 100° ähnliche Versuche ausgeführt wie mit den Kalkgläsern A, B, C. Die dazu erforderlichen Kolben aus dem Glase I, dessen Bleigehalt  $33,8\,^0/_0$  betrug, waren in Jena hergestellt. Auch hier übten wässerige Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure einen schwächeren Angriff aus als reines Wasser, und der Angriff war von der Natur und Konzentration der Säure so gut wie unabhängig. Hier gilt also das über Kalkgläser Gesagte. Beiläufig errinnert Foerster

daran, dass die Widerstandsfähigkeit von Bleikrystallglas gegen Säuren durch langjährige Erfahrung erhärtet sei; wenn sie nicht bestände, so würde sich die Herstellung von Weingläsern aus Bleikrystallglas längst als unzulässig herausgestellt haben. Gegen reines Wasser sind die in Rede stehenden Bleigläser widerstandsfähiger als die Kalkgläser.

Ein völlig anderes Verhalten zeigen die bleireichen und kieselsäurearmen Flintgläser. Je 10 Gramm eines groben Pulvers aus dem Jenaer Flintglas von der Zusammensetzung:

wurden mit 100 ccm Wasser, Normalessigsäure und Normalsalzsäure unter Rückflusskühlung 6 Stunden gelinde gekocht. Hierbei griff das Wasser nur sehr schwach an, die Säuren dagegen wirkten sehr stark, und die Salzsäure ungleich stärker als die Essigsäure. Das in Salzsäure gekochte Pulver gab etwa 12% seines Gewichtes ab, und die auf dem Glase zurückgebliebene Kieselsäure verlieh seiner Oberfläche ein porzellanartiges Aussehen.

Verhalten der Gläser 16<sup>III</sup> und 59<sup>III</sup>. Diese beiden Thermometergläser, die in ihrer chemischen Zusammensetzung¹) von den bisher besprochenen Glasarten wesentlich abweichen, hat Foerster auf ihr Verhalten gegen normale, fünffach normale und zehnfach normale Säuren (HCl,  $\rm H_2SO_4$ ,  $\rm C_2H_4O_2$ ) bei 190 nach dem oben beschriebenen Verfahren untersucht, da sie bei 100 durch Säurelösungen nur sehr wenig angegriffen wurden. Wie früher wurde auch hier die Wirkung reinen Wassers unter gleichen Umständen zum Vergleiche herangezogen.

An das Wasser gaben beide weniger ab als die guten Kalkgläser E und F; an die Säuren weniger als an Wasser. Bei  $59^{\rm HI}$  nahm der von den Säuren ausgeübte Angriff mit steigender Konzentration ab; das Glas verhielt sich also ganz wie die Kalkgläser. Das Glas  $16^{\rm HI}$  zeigte ein gleiches Verhalten gegen Schwefelsäure und Essigsäure, nicht aber gegen Salzsäure; vielmehr steigerte sich hier der Angriff mit zunehmender Konzentration, und zwar nach dem Verhältnis der Zahlen:

Hieraus schliesst Foerster, dass ein unmittelbarer Angriff dieses Glases durch Salzsäure stattgefunden habe, und findet eine

<sup>1)</sup> Vgl. Seite 371.

Bestätigung dafür in dem Umstande, dass die Röhrenstücke nach dem Versuche stark getrübt erschienen.

Wirkung reiner Schwefelsäure auf Glas. Mit den Kalkgläsern B und C hat Foerster noch folgende Versuche angestellt. Es wurden Röhrenstücke an Platindraht in Schwefelsäure gehängt, die in Kolben aus sehr gutem Glase 6 Stunden lang in gelindem Sieden erhalten wurde. Der dabei eingetretene Gewichtsverlust, berechnet für ein Quadratdecimeter Oberfläche betrug bei B: 1,5 mg und bei C: 2,6 mg. Siedende Schwefelsäure greift die Gläser also erheblich schwächer an als siedendes Wasser.

Auch der Dampf der Schwefelsäure wirkt auf Glas, und zwar um so stärker, je höher die Temperatur ist. Foerster weist darauf hin, dass auch die in den Verbrennungsprodukten von Kohlen und Leuchtgas enthaltenen Schwefelsäuredämpfe Glas angreifen können. Dabei bedeckt sich die Glasoberfläche mit einem weissen Beschlage von Alkalisulfaten, der leicht durch Wasser zu entfernen ist.

**145.** Wirkung von Salzlösungen auf Glas. Die vier Kalkgläser, deren Untersuchung zu einigen allgemeinen Sätzen über die chemische Wirkung von Alkalilösungen auf Glas führte<sup>1</sup>), hat Foerster auch auf ihr Verhalten gegen verschiedene Salzlösungen geprüft<sup>2</sup>).

Versuche mit Lösungen der Alkalikarbonate lehrten, dass diese ein Glas unter Umständen noch stärker angreifen können als Lösungen mit äquivalenten Mengen der kaustischen Alkalien. Im übrigen wirkt das Karbonat des Kaliums sehr viel schwächer auf Glas als das des Natriums. Besonders aber hebt Foerster hervor, dass nach den mit diesen vier Glasarten gemachten Beobachtungen schon ein Gehalt von etwa 3 % Thonerde die Widerstandsfähigkeit gegen kohlensaure Alkalien auch dann bedeutend erhöht, wenn ein Glas verhältnismässig viel Alkali und wenig Kalk enthält. Die Erfahrung wird auf den Umstand zurückgeführt, dass Thonerde in Alkalikarbonaten unlöslich ist. Schliesslich wird darauf aufmerksam gemacht, dass man bei Versuchen über die Einwirkung sehr verdünnter Alkalilösungen auf Glas, infolge der bei den erforderlichen Operationen stattfindenden Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft, unregelmässige Resultate erhalten kann.

Versuche mit anderen Salzlösungen zeigten bald, dass sich aus der grösseren oder geringeren Widerstandsfähigkeit eines Glases

<sup>1)</sup> Vgl. Art. 143.

<sup>2)</sup> F. I. 2510.

gegen Alkalikarbonate keine Schlüsse über ihr Verhalten gegen Salze überhaupt ziehen lassen.

Eine Lösung von Natriumsulfat griff alle vier Gläser nur wenig an.

Sehr viel stärker war ihre Angreifbarkeit durch Natriumphosphat. Dabei zeichneten sich wieder die thonerdehaltigen Gläser durch ihre grössere Widerstandsfähigkeit aus.

Die genauere Kenntnis der chemischen Wirkung sehr konzentrierter Salzlösungen auf Glas ist praktisch nicht von grosser Bedeutung. Bei analytischen Arbeiten handelt es sich sehr oft nur um verdünnte Lösungen, deren Wirkung von der des Wassers nur unerheblich abweicht. Hierbei werden indessen die Verhältnisse verwickelt, wenn man es nicht mit neutralen, sondern mit sauren oder alkalischen Salzlösungen zu thun hat.

Ob es ein Glas giebt, das wenigstens den meisten der wichtigeren chemischen Reagentien gegenüber sich durch grösste Widerstandsfähigkeit auszeichnet, muss nach den bisherigen Beobachtungen dahingestellt bleiben.

Angriff durch Sodalösung. Mit einer grösseren Anzahl von Glasarten hat Foerster später vergleichende Beobachtungen über ihr Verhalten gegen Sodalösung angestellt<sup>1</sup>). Es waren dies 11 von den 14 Gläsern, die auf ihre Angreifbarkeit durch Wasser genauer mit Jodeosin und Aether geprüft wurden<sup>2</sup>). Die ihnen früher gegebenen Nummern sind: 1, 2, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 16, 17. Fügt man noch Nr. 3 hinzu, so erhält man die Reihe, die auch mit zweifach normaler Natronlauge behandelt wurde<sup>3</sup>).

Rundkolben aus den bezeichneten 11 Glasarten wurden mit zweifach normaler Sodalösung drei Stunden lang im Paraffinbade auf 100° erhitzt und danach auf ihre Gewichtsabnahme geprüft. Diese Gewichtsabnahme ist in der folgenden Tabelle unter Sodalösung bei 100° verzeichnet, und zwar berechnet in Milligramm für ein Quadratdecimeter Glasoberfläche.

Zum Vergleiche sind dann unter: Natronlauge bei 100° die genau ebenso verstandenen Mengen wiederholt, die unter gleichen Umständen an zweifach normale Natronlauge abgegeben wurden; endlich unter: Wasser bei 80° die Zahlen, die angeben, mit wieviel tausendstel Milligramm Natron die Alkalimengen äquivalent sind, die

<sup>1)</sup> F. V. 384.

<sup>2)</sup> Vgl. Art. 139.

<sup>3)</sup> Vgl. Art. 143.

	Sodalösung	Natronlauge	Wasser
Nr.	bei 100°	bei 100°	bei 80°
I	23,5	67,3	2,7
2	17,6	39,7	6,3
4	59,5	37,5	28,2
6	76,9	39,8	56
7	79,2	37,7	45
8	73,0	38,5	50
9	79,4	42,4	66
10	23,0	46,5	65
ΙΙ	40,7	31,3	98
16	45	46	654
17	51	58	350

in drei Stunden von je einem Quadratdecimeter Glasoberfläche durch Wasser von 80° gelöst wurden 1).

Die im wesentlichen aus Kieselsäure, Alkali und Kalk bestehenden Gläser 4, 6, 7, 8, 9 werden von der Sodalösung ausserordentlich stark angegriffen; sie geben an diese auch erheblich mehr ab als an Natronlauge. Am besten widerstehen dem Natriumkarbonat die Gläser 1, 2, 10. Der Grund hierfür kann wenigstens nicht ausschliesslich in ihrem Gehalt an Thonerde gefunden werden, da diese den Gläsern 11 und 16 nur eine mittlere Widerstandsfähigkeit verleiht.

**146.** Jenaer Geräteglas. Die unter diesem Namen eingeführte, borsäurehaltige Glasart, über deren thermische Widerstandsfähigkeit früher berichtet ist ²), hat Foerster gelegentlich mit der Bemerkung erwähnt, dass sie von Wasser noch weniger angegriffen werde als die Stassche Schmelzung ³).

Genauere Mitteilungen hat dann F. Kohlrausch veröffentlicht, der das Geräteglas zugleich mit zwei Proben einer alkalifreien Jenaer Schmelzung prüfte<sup>4</sup>). Für diese mit I. und II. bezeichneten Proben ist die Zusammensetzung nach Aequivalentprozenten angegeben wie folgt:

	$SiO_2$	$\mathrm{Al_2O_3}$	ZnO	BaO	$\mathrm{B_{2}O_{3}}$
I.	65	3,3	4,6	I 2	15
H.	68	3.7	3,7	I 2	13.

<sup>1)</sup> Für das hier fehlende Glas Nr. 5, das dem Stasschen Glase ähnlich ist, hat Foerster (F. II. 2922) die entsprechenden drei Zahlen: 59, 37, 27 mitgeteilt.

<sup>2)</sup> Vgl. Art. 108.

<sup>3)</sup> F. V. 396.

<sup>4)</sup> K. III. 3000.

Die zu untersuchenden Glasproben wurden zu ganz feinen Pulvern zerrieben und dann mit der hundertfachen Wassermenge geschüttelt. Die dabei nach und nach entstehenden Lösungen prüfte man auf ihr elektrisches Leitungsvermögen. Das Verfahren deckt sich also mit der Art der Behandlung, die Kohlrausch früher bereits auf eine grössere Anzahl von Glaspulvern angewandt hatte<sup>1</sup>). Es ergeben sich bei I., II., dem Jenaer Geräteglas G, sowie den früher<sup>2</sup>) mit 4, 5, 7, 11, 12 bezeichneten Glasarten die folgenden Werte für das auf Quecksilber von null Grad bezogene und mit 10<sup>10</sup> multiplizierte Leitungsvermögen:

Erster Aufguss nach	I. II.	G 4	5	7	II	I 2
2 Minuten	9 6 14 11 18 16 22 18	22 35 26 44 33 77 38 99	120 260 580 850	46 62 88	55 71 104 130	33 41 75 97
Zweit. Aufg. nach 1 Woche	<b>—</b>   7	- 30	570	34	36	42

Nach dem Leitungsvermögen beurteilt, sind also die drei an der Spitze stehenden neuen Schmelzungen gegen kaltes Wasser widerstandsfähiger als alle übrigen. Nicht ganz so günstig stellen sie sich, wenn man die Menge des Gelösten in Betracht zieht, da die gelöste Borsäure dem Wasser ein geringes Leitungsvermögen erteilt; sie bleiben aber auch dann den übrigen immer noch deutlich überlegen<sup>3</sup>).

Die Haltbarkeit von Wasser in Jenaer Geräteglas zeigte Kohlrausch in folgender Weise<sup>4</sup>). Zwei neue Fläschchen aus diesem Glase wurden etwa eine Viertelstunde mit Wasser gespült und darauf mit sehr reinem Wasser vom Leitungsvermögen k=2 gefüllt, worauf sie bei Zimmertemperatur, lose bedeckt, stehen blieben. Der Zuwachs von k betrug

	nach	Tagen:	2	7	23	62	200
in	der 1.	Flasche:	0,06	0,17	0,20	0,23	0,35
22	,, · 2.	,,	0,02	0,04	0,06	0,14	0,30.

Für die von einem Quadratdecimeter Glasoberfläche abgegebenen Gewichtsmengen ergeben sich hieraus Zahlen, die nur die Hälfte von

<sup>1)</sup> Vgl. Seite 382.

<sup>2)</sup> Vgl. Seite 379.

<sup>3)</sup> Beiläufig bemerkt Kohlrausch, dass die ausgelaugten Pulver der alkalifreien Glasproben nach längerem Stehen eine sehr feste Kruste am Boden bildeten, wonach die Erklärung des Zusammenbackens durch Alkali jedenfalls nicht immer zutreffe.

<sup>4)</sup> K. III. 3002.

dem betragen, was Kohlrausch bei dem besten unter allen von ihm überhaupt untersuchten Flaschengläsern fand; dabei kommt noch in Betracht, dass jenes Glas seit langer Zeit in Gebrauch gewesen war.

Das Verhalten des Jenaer Geräteglases gegen heisses Wasser hat Kohlrausch ebenfalls durch einige Versuche geprüft<sup>1</sup>). Der oben erwähnte Wasseraufguss auf das feingepulverte Glas wurde mit diesem drei Stunden lang auf 60° erwärmt. Er zeigte hierauf bei 18° den Wert k=46. Als vier Stunden hindurch auf 93° erhitzt war, betrug das Leitungsvermögen 108. Die bei 93° erhaltene Lösung wurde nach dem Abklären eingedampft; sie enthielt 194 mg im Liter, wonach ihr Reduktionsfaktor R=1,8 war<sup>2</sup>). Der Rückstand war kaum hygroskopisch.

Als ein Fläschchen mit Wasser 16 Stunden hindurch auf 50 bis 60° erwärmt wurde, gab es 0,2 mg vom Quadratdecimeter Oberfläche ab. Eine weitere zweistündige Erwärmung auf 100° steigerte diesen Betrag auf 0,8 mg für das Quadratdecimeter.

"Diese Ergebnisse", schliesst Kohlrausch, "sind ebenfalls erheblich besser als bei anderen mir bekannten Gläsern.

Massanalyse in Jenaer Geräteglas. Unter der Ueberschrift: Beiträge zur Massanalyse³) hat B. Reinitzer einige Erfahrungen mitgeteilt, die bei mehrjähriger Verwendung der Massanalyse im Dienste der chemischen Grossindustrie gewonnen wurden. Der letzte Abschnitt der Arbeit handelt über den Angriff von Wasser und wässerigen Lösungen auf Glasgefässe beim Sieden.

Etwa 300 ccm destillierten Wassers wurden in einem Kochkolben aus gewöhnlichem weichen Glase mit etwas Kalkwasser versetzt und nach dem Wegkochen der Kohlensäure durch Zehntel-Normal-Salzsäure violett titriert. Dann wurde die Flüssigkeit etwa 15 Minuten lang gekocht. Sie war dabei rein blau geworden. Nach erneuter Einstellung des Neutralitätspunktes zeigte sich der Säureverbrauch von 12,74 ccm auf 12,77 ccm gestiegen. Zweimalige Wiederholung des Kochens brachte den Verbrauch auf 12,80 und 12,90 ccm. Der Einfluss des aus dem Glase gelösten Alkalis machte sich also hier deutlich geltend.

Weiter wurden 700 ccm destillierten Wassers in einem neuen Kolben aus der Hütte von E. Kavalier in Böhmen vier Stunden hindurch, unter Ersatz des verdampften Wassers, gekocht. Zur Neu-

<sup>1)</sup> K. III. 3002.

<sup>2)</sup> Vgl. Seite 380.

<sup>3)</sup> R.

tralisation des dabei gelösten Alkalis waren 9,53 ccm Zehntel-Normalsäure erforderlich. Nachdem eine weitere Viertelstunde gekocht war, hatte sich der Verbrauch auf 10,22 ccm gesteigert; nochmaliges Kochen von gleicher Dauer brachte ihn auf 10,92 ccm. "Der Fehler ist demnach bei grossen Flüssigkeitsmengen nach 15 Minuten Kochdauer so bedeutend, dass er bereits durch Normalflüssigkeiten deutlich messbar wird, so dass die Anwendung von Zehntel-Normallösungen ganz zwecklos wird."

Der Versuch wurde dann mit einer Retorte aus bestem schwerschmelzbaren Kaliglas derselben Hütte wiederholt. Nach vierstündigem Kochen mussten 1,09 ccm Zehntel-Normalsäure zugesetzt werden, um das gelöste Alkali zu neutralisieren. Bei fortgesetztem Kochen stieg der Verbrauch an Säure in 10 Minuten auf 1,14 ccm und in weiteren 7 Minuten auf 1,16 ccm. In diesem Glase können also, wenn nicht länger als etwa 10 Minuten gekocht wird, kleine Alkalimengen durch Zehntel-Normalsäure ohne erheblichen Fehler gemessen werden.

"Es war mir nach diesen Ergebnissen", fährt Reinitzer fort, "von grossem Interesse, auch das neue Jenaer Geräteglas in der gleichen Weise auf seine Verwendbarkeit für feinere massanalytische Arbeiten, insbesondere für die Messung kleiner Alkalimengen in grossen Flüssigkeitsmengen zu prüfen. In einem neuen solchen Kolben wurden wieder 700 ccm destillierten Wassers, wie früher angegeben, durch vier Stunden im Sieden erhalten, dann wurde mit Zehntel-Normal-Salzsäure und Lackmus die Menge des gelösten Alkalis gemessen."

"Es wurden 0,13 ccm Säure verbraucht. Nach neuerlichem, 18 Minuten währendem Sieden betrug der Verbrauch 0,18 ccm Zehntel-Normalsäure."

"Diese Zahlen lassen deutlich erkennen, dass das neue Jenaer Geräteglas selbst dem besten böhmischen Kaliglas (aus welchem Kochkolben und Bechergläser gar nicht angefertigt werden) in Bezug auf Widerstandsfähigkeit gegen kochendes Wasser oder verdünnte Salzlösungen weit überlegen ist. Das böhmische schwerschmelzbare Kaliglas wird um ungefähr das Achtfache, das gewöhnliche böhmische Geräteglas um etwa das Achtzigfache übertroffen. Es ist hiernach zweifellos, dass durch dieses neue Glas die Hilfsmittel des Chemikers eine ganz ausserordentlich wertvolle Bereicherung erfahren haben. Während, wie aus Obigem hervorgeht, die Titration einer grossen Menge schwach alkalischer Flüssigkeit, z. B. die Messung der Alkalinität natürlicher Wässer, wegen der Aenderung, die letztere beim Kochen in Glasgefässen erfuhr, ganz fehlerhaft ausfallen musste, ist

sie nunmehr mit der grössten Schärfe möglich. Da, wie ich früher gezeigt habe, das sorgfältigste Wegkochen der Kohlensäure durchaus notwendig ist, um bei Anwendung von Zehntel-Normalflüssigkeiten bestimmte und scharfe Farbenübergänge in grösseren Flüssigkeitsmengen zu erhalten, so ist es bei Berücksichtigung des dargelegten Einflusses des Kochens in Glasgefässen ganz klar, dass die Verwendung von Zehntel-Normalsäure und Alkali erst durch das Arbeiten in Geräten aus Jenaer Glas jene Vorteile erlangt und zu jener Schärfe und Genauigkeit der Ergebnisse führt, die man ihm unberechtigterweise schon früher zugeschrieben hat<sup>1</sup>)".

"Diese Erkenntnis drängte sich mir auf, als ich die Erfahrung machte, dass bei den eingangs dieses Abschnittes erwähnten Versuchen trotz aller Sorgfalt erst dann übereinstimmende Zahlen bei der Urprüfung der Zehntel-Normalsäure erhalten wurden, als ich von gewöhnlichem zu Schottschem Geräteglas überging."

## A. Urprüfung mit Natriumkarbonat.

-				
	Abgewogen g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	a. Entsprechend $ccm^{-1}/_{10}$ N.	b. Gefunden ccm <sup>1</sup> / <sub>10</sub> N.	Berichtigungs- zahl a:b
	0,25539	48,26	47,63 47,64	1,0133
	0,33552	63,40	62,60	1,0129
	0,27911	52,74	52,07	1,0129
	0,26083	49,288	52,07 48,67 48,70	1,0127

## B. Urprüfung mit Chlorammonium.

Abgewogen g NH <sub>4</sub> Cl	a. Entsprechend $ccm^{-1}/_{10}$ N.	b. Gefunden $ccm^{-1}/_{10}$ N.	Berichtigungs- zahl a:b
0,2398	44,94	44,37	1,0127
0,25933	48,586	44,39 47,97 47,93	1,0135
0,26562	49,762	49,12	1,0130

"Es wurde die früher geprüfte Normal-Salzsäure durch Verdünnung von mit einer Pipette möglichst genau abgemessenen 100 ccm

Im Original gesperrt.
 Hovestadt, Jenaer Glas.

auf 1000 ccm in eine Zehntelsäure verwandelt. Die Urprüfung musste nun zu derselben Berichtigungszahl führen, die bei der unverdünnten Säure gefunden wurde. Alle Abweichungen von dieser Zahl können nur durch die Ungenauigkeit der Methoden bedingt sein. Die Ergebnisse sind im Vorstehenden zusammengestellt."

"Wenn man bedenkt, dass ein Wägungsfehler von 0,00026 g (sowohl bei Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als auch bei NH<sub>4</sub>Cl) hier eine Aenderung der Berichtigungszahl um 0,0010, oder dass ein Teilungs- oder Ablesefehler der Bürette von 0,05 ccm dieselbe Abweichung der Berichtigungszahl bedingt, und wenn man weiter bedenkt, dass Ablesefehler bis zu 0,02 ccm kaum zu vermeiden sind, so wird man selbst bei fehlerlosen Methoden die Berichtigungszahlen höchstens bis auf 0,0006 übereinstimmend erhalten können. Da der grösste Unterschied zwischen den hier erhaltenen Zahlen 0,0008 beträgt, und der grösste zwischen den Berichtigungszahlen der Normalsäure und der Zehntel-Normalsäure 0,0015, so ist damit gezeigt, dass die Genauigkeit der Methoden eine sehr weitgehende ist."

147. Oberflächenspannung des Wassers in Kapillarröhren aus vershiedenen Glasarten. Nachdem P. Volkmann¹) und W. C. Röntgen²) übereinstimmend beobachtet hatten, dass geringe Verunreinigungen des Wassers oder auch einer bestimmten Salzlösung, soweit sie aufgelöst werden, nur eine geringe Aenderung der Kohäsion oder Oberflächenspannung mit sich bringen, durfte ein merklicher Einfluss des Glases auf die Oberflächenspannung des Wassers in Kapillarröhren als unwahrscheinlich betrachtet werden. Denn wenn auch verschiedene Gläser in ihrem chemischen Verhalten gegen Wasser erhebliche Unterschiede zeigen können, so erfolgt doch bei gewöhnlicher Temperatur der Angriff des Wassers auf die Glasoberfläche immer nur langsam.

Entgegen dieser Vermutung hat indessen G. Quincke³) aus eigenen Beobachtungen über kapillare Steighöhen in verschiedenen Gläsern den Schluss gezogen, dass die Glaswand, selbst im Falle vollkommener Benetzung, einen Einfluss ausübe.

Dieser Umstand hat Volkmann den Anlass zu einer experimentellen Prüfung der Frage gegeben<sup>4</sup>). Es wurden dazu Röhren von etwa 0,31 — 1,46 mm innerem Radius aus 7 verschiedenen Glas-

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 17. 365 u. 389. (1882.)

<sup>2)</sup> l. c. 29. 207. (1886.)

<sup>3)</sup> l. c. 52. I. (1894.)

<sup>4)</sup> V. I.

arten von sehr ungleicher Beschaffenheit benutzt, die durch folgende Angaben gekennzeichnet werden:

- 1. Jenaer Normalthermometerglas 16<sup>III</sup>.
- 2. Jenaer Einschmelzglas; sehr widerstandsfähig gegen Wasser.
- 3. Jenaer Schmelzung 223<sup>III</sup>; alkalireich, durch Wasser leicht angreifbar.
- 4. Borosilikat-Thermometerglas  $59^{\rm III}$ : sehr widerstandsfähig gegen Wasser.
- 5. Ganz altes Thüringer Glas mit stark verwitterter Oberfläche; durch Wasser leicht angreifbar.
- 6. Ganz junges Thüringer Glas von E. Greiner in Stützerbach.
- 7. Junges Ehrenfelder Bleikrystallglas.

Da durch die Beobachtungen der von Quincke gezogene Schluss nicht bestätigt werden konnte, so möge sich der Bericht darüber auf die folgenden Bemerkungen beschränken.

Aus dem Röhrenradius r und der Steighöhe h des Wassers in der Röhre wurde die Kapillaritätskonstante nach der Formel:

$$a^2 = rh\left(1 + \frac{1}{3}\frac{r}{h} - 0,1288\left[\frac{r}{h}\right]^2\right)$$

berechnet, die eine vollkommene Benetzung der Röhrenwand voraussetzt. Um gute Benetzbarkeit zu erreichen, wurden die Versuchsröhren eine Zeit lang in Kalilauge gelegt und darauf durch destilliertes Wasser sorgfältig gereinigt. Wurden die Röhren nach dem Auswässern getrocknet, so ergaben sich in der Regel kleinere Steighöhen, als wenn sie nicht getrocknet waren. Zu den endgültigen Messungen dienten nur ungetrocknete Röhren.

Die aus den Mittelwerten für r und h berechneten Werte von  $a^2$  stimmen schon von vornherein so gut unter einander, dass ein Einfluss der Glasart zweifelhaft erscheint und jedenfalls nur sehr gering sein könnte. Ueberdies zeigt Volkmann, dass die Unterschiede zum Teil auf ungleiche Abweichungen der Röhrenquerschnitte von der Kreisform zurückzuführen sind. Er gelangt so, unter Berücksichtigung aller Umstände, zu dem Ergebnisse, dass ein Einfluss der Glasart aus seinen Beobachtungen nicht hervorgehe.

Die schon erwähnten Beobachtungen von Quincke sind in etwas anderer Weise ausgeführt. Von der Erfahrung ausgehend, dass ausgeglühte Körper eine reine Wasseroberfläche nicht verunreinigen, benutzte Quincke die frisch ausgezogenen Kapillarröhren entweder sofort, oder nachdem sie zugeschmolzen längere Zeit gelegen

hatten. Volkmann bezeichnet dies als das trockene Verfahren, sein eigenes als das nasse.

Eine zwischen den beiden Autoren geführte Diskussion¹) beschränkte sich im wesentlichen darauf, dass Quincke das von ihm ausgebildete trockene Verfahren unter Benutzung von ganz frisch ausgezogenen engen Röhren, Volkmann das nasse Verfahren unter Benutzung alter, weiterer Röhren verteidigte.

Später hat dann Volkmann weitere Erfahrungen gesammelt, indem er nun auch seinerseits nach dem trockenen Verfahren arbeitete<sup>2</sup>). Es bestätigte sich die von Quincke gemachte Beobachtung, dass ganz frisch gezogene Kapillaren von reinem Wasser sehr gut benetzt werden. Auch zeigen Wassersäulen in solchen Röhren die für genaue Messung der Oberflächenspannung erforderliche Beweglichkeit selbst bei sehr kleinem Querschnitt; sie bleibt auch erhalten, wenn die frisch gezogenen Röhren von vornherein in Wasser aufbewahrt werden, während alte Röhren, nach dem nassen Verfahren vorbereitet, schon bei einem Durchmesser von 0,5 mm in der Beweglichkeit eingeschlossener Wassersäulen zu wünschen übrig lassen.

Die Frage, ob die Kapillaritätskonstante etwa von der Röhrenweite oder von der Glasart abhängig sei, wurde nun an Röhren von 0,18—0,39 mm Radius aus folgenden sechs Glasarten geprüft:

- 1. Thüringer Glas; durch Wasser leicht angreifbar.
- 2. Borosilikat-Thermometerglas 59<sup>III</sup>.
- 3. Jenaer Schmelzung 350<sup>III</sup>; ähnlich 223<sup>III</sup>.
- 4. Jenaer Schmelzung 122  $^{\rm III}$ ; alkalifreies Barytglas, sehr widerstandsfähig gegen Wasser.
- 5. Jenaer Einschmelzglas.
- 6. Jenaer Normal-Thermometerglas  $16^{\rm HI}.$

Alle Röhren wurden, nachdem sie ausgezogen waren, an ihrem unteren Ende zugeschmolzen, und dieses Ende dann unter Wasser abgebrochen. Sie blieben danach bis zu der an den nächst folgenden Tagen vorgenommenen Messung der Steighöhe ganz in Wasser.

Die nach der bereits angegebenen Formel aus den Röhrenradien und den Steighöhen des Wassers berechneten Werte der Kapillaritätskonstanten stimmten auch jetzt unter sich vollständig befriedigend überein und liessen weder einen Einfluss der Röhrenweite noch auch der physikalisch und chemisch so verschiedenen Glasarten erkennen<sup>3</sup>).

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 61. 268. (1897) und 62. 507. (1897.)

<sup>2)</sup> V. II.

<sup>3)</sup> V. II. 200.

Ein Vergleich mit den früher an weiteren Röhren für gleiche Temperaturen 1) ermittelten Beträgen zeigte, dass die engen Kapillaren eine um 0,044 mm 2 grössere Kapillaritätskonstante ergaben.

Eine zweite Reihe von Beobachtungen sollte entscheiden, ob nicht vielleicht ganz frisch hergestellte, auch nicht kurze Zeit in Wasser aufbewahrte Kapillaren einen Einfluss der Glasart zeigten. Es dienten dazu enge Röhren aus den Gläsern 1, 3, 5, 6 der zuletzt aufgeführten Reihe. Das Ergebnis war negativ. Die erwähnte Abweichung von 0,044 mm² trat ebenfalls unverändert wieder auf. Dieser Befund änderte sich im Verlaufe von fast zwei Monaten nicht; die Oberflächenspannung wurde also durch dauernde Berührung des Glases mit Wasser nicht beeinflusst²).

Eine dritte Beobachtungsreihe, ausgeführt mit Röhren von nur etwa 0,11-0,13 mm Radius, führte wiederum zu ganz gleichen Ergebnissen.

Auch eine vierte und letzte Reihe von Versuchen, die einer erneuten, unmittelbaren Vergleichung von frisch gezogenen engen Kapillaren mit alten, weiteren, nach dem nassen Verfahren vorbereiteten Röhren gewidmet war, änderte die vorher gewonnenen Ergebnisse nicht<sup>3</sup>).

Hiernach ist es nicht gelungen, einen messbaren Einfluss der Glasart auf die Kapillaritätskonstante des Wassers nachzuweisen. Volkmann vermutet daher, dass bei den Beobachtungen von Quincke die Bestimmung der Röhrenweite nicht fehlerfrei gewesen sei.

Schliesslich bespricht Volkmann die möglichen Erklärungen für die Erscheinung, dass frisch gezogene Kapillaren, mögen sie nun sogleich benutzt oder zunächst unter Wasser aufbewahrt werden, eine um 0,044 mm² grössere Kapillaritätskonstante liefern, als alte weitere Röhren, die mit Kalilauge und Wasser vorbehandelt sind.

Es wird abgelehnt, diesen Unterschied aus dem Auftreten eines endlichen Randwinkels herzuleiten, der sich dann bei den alten weiten Röhren zu etwa  $4.5^{\circ}$  bestimmen würde.

Vielmehr wird einige Wahrscheinlichkeit für die Deutung in Anspruch genommen, dass die frisch gezogenen Röhren durch Wasser leichter angreifbar seien, was sich an der Stelle der Kontaktlinie besonders stark geltend mache, ähnlich wie man das z. B. an einer aus dem Wasser hervorragenden Stange Aetzkali beobachten könne.

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 56. 483. (1895.)

<sup>2)</sup> V. II. 201.

<sup>3)</sup> V. II. 204.

Dadurch würden die Steighöhen vergrössert, indem nur die Oberfläche der Kuppe gelöste Stoffe enthielte, die darunter liegende Flüssigkeitssäule aber im wesentlichen reines Wasser bliebe 1). Auch durch Berührung einer reinen Steighöhenkuppe mit Salz lässt sich ein momentanes, vorübergehendes Anwachsen der Steighöhe hervorbringen, da die durch Salzgehalt vergrösserte Oberflächenspannung im ersten Augenblicke eine Säule reinen Wassers trägt; dagegen muss eine homogene Salzlösung infolge ihres grösseren specifischen Gewichtes eine verminderte Steighöhe zeigen 2).

<sup>1)</sup> V. II. 206.

<sup>2)</sup> V. I. 661.

## XI. Elektrische und magnetooptische Eigenschaften des Glases.

148. Isolationsvermögen verschiedener Glasarten. Die grössere oder geringere Brauchbarkeit verschiedener Gläser zur elektrischen Isolation hängt in der Hauptsache von ihrem chemischen Verhalten gegen Wasser ab, chemisch schlechte, d. h. leicht angreifbare Gläser sind auch schlechte Isolatoren.

Einige vergleichende Beobachtungen hat F. Kohlrausch angestellt; seine sehr knapp gehaltene Mitteilung¹) folgt hier unverkürzt.

"Dass schlechte Gläser schlecht isolieren, ist eine altbekannte Thatsache; dass es die Faradaysche Wasserhaut ist, welche im Zusammenhange mit dem Alkali dies bewirkt, haben Warburg und Ihmori eingehend ausgeführt<sup>2</sup>). Ich will dem nur hinzufügen, wie sich die Gläser nach dieser Reaktion sortieren. Dieselben seien einige Zeit gewässert, mit destilliertem Wasser gespült und an der Sonne, am Ofen oder dergl. getrocknet.

Im ersten Anfang isolieren dann alle gut; nach einiger Zeit aber treten bedeutende Unterschiede auf.

Ganz schlechte Gläser sind dann daran zu erkennen, dass sie ein Goldblatt-Elektroskop bei einer Luftfeuchtigkeit von  $50-60\,^0/_0$  fast momentan, bei  $40-50\,^0/_0$  in kurzer Zeit (in etwa 1 bis 2 Sekunden) entladen. Bei mittleren Gläsern, auch Bleikrystall- und Jenaer Thermometerglas, verschieben sich diese Zustände auf  $70-80\,^0/_0$ , be-

Gehlberger Glas<sup>3</sup>) isolierte bis 40 % vollkommen, bei 60 % noch recht gut und entlud selbst bei 80 % erst in einigen Sekunden.

Bei böhmischem Kaliglas, welches wenigstens bezüglich der gelösten Alkalimenge<sup>4</sup>) zu den guten Gläsern zu rechnen ist, traten die

ziehungsweise  $60-70^{\circ}/_{0}$ .

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26. 3002. (1893.)

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 27. 481. (1886.)

<sup>3)</sup> Vgl. Glas Nr. 11. Art. 142.

<sup>4)</sup> Nämlich bei Berührung mit Wasser; es ist das Glas Nr. 12 des Art. 142.

ersten Spuren der Leitung oberhalb  $50\,{}^0\!/_0$  ein, und bis  $75\,{}^0\!/_0$  war die Isolation noch eine recht gute.

Obenan stand das Jenaer alkalifreie Glas¹), welches bis über  $60\,^0/_0$  vollkommen und selbst bei  $80\,^0/_0$  noch recht gut isolierte.

Es wäre recht zu wünschen, dass das letztgenannte Glas wenigstens für einige Zwecke im Handel zugänglich gemacht würde."

149. Durchlässigkeit verschiedener Gläser und ihrer Bestandteile für Röntgensche Strahlen. Röntgen selbst hat bereits nachgewiesen, dass Gläser von ungleicher Zusammensetzung sich beim Durchgange der von ihm entdeckten Strahlen verschieden verhalten. Insbesondere stellte er fest, dass bleihaltige Glasarten sich vor bleifreien durch ein gesteigertes Absorptionsvermögen auszeichnen.

Später haben Winkelmann und Straubel bei einer ausgedehnten Untersuchung über verschiedene Eigenschaften der Röntgenstrahlen<sup>2</sup>) eine grössere Anzahl von Gläsern auf ihre Durchlässigkeit geprüft. Man liess die Strahlen, bevor sie die empfindliche Schicht einer photographischen Platte trafen, durch 23 verschiedene Glasplättchen gehen, die sämtlich 2,9 mm dick waren und etwa 2 cm² Fläche hatten. Dabei ergaben sich grosse Unterschiede in der Durchlässigkeit.

Die Mehrzahl der Gläser, die dieser Prüfung unterworfen wurden, findet sich bereits in der Winkelmannschen Reihe des Art. 67, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist:

I = 5 W.	7 = 52  W.	13	19 = 21 W.
2 = 49	8 = 6	14	20 = 47
3	9 = 84	15 = 32  W.	21 = 23
4	10 = 90	16 = 8	22 = 33
5 = 27	11 = 25	17 == 13	23 = 69.
6 = 27	I 2 == 28	18	

Die fortlaufende Reihe von 1 bis 23 ist nach abnehmender Durchlässigkeit geordnet. Das in dieser Reihe mit 3 bezeichnete Glas war ein "Uranglas unbekannter Zusammensetzung." Nr. 4 war sogenanntes Spiegelglas von ungefähr folgender Zusammensetzung:

I) Es ist die in zwei Proben (I und II) auf ihr chemisches Verhalten geprüfte Schmelzung gemeint; vgl. Art. 146.

<sup>2)</sup> Ueber einige Eigenschaften der Röntgenschen X-Strahlen. (Vorläufige Mitteilung.) Abdr. aus der Jen. Zeitschr. f. Naturw. Bd. 30. N. F. 23. Jena, 1896.

Nachtrag hierzu: Abdruck aus demselben Bande der Jen. Zeitschr. Jena, 1896. Ueber einige Eigenschaften der Röntgenschen X-Strahlen. Ann. d. Phys. u. Chem. 59. 324. (1896.)

Das Glas 13 unterscheidet sich nur sehr wenig von 12, und zwar in den Werten:

Nr. 14 ist ein Antimonglas von der Zusammensetzung:

Endlich unterscheidet Nr. 18 sich nur dadurch von 85 W., dass es  $10,1^{0}/_{0}$  PbO enthält, statt des gleichen Prozentsatzes Zinkoxyd.

Durch die Versuche wird die von Röntgen gemachte Beobachtung, dass der Zusatz von Bleioxyd zu den Glasflüssen die Absorptionsfähigkeit steigert, durchaus bestätigt. Ausserdem zeigt sich aber, namentlich an dem bleifreien Glase 21, dass ein Barytgehalt ganz ähnliche Wirkung ausübt. Auch scheint Antimonoxyd in Nr. 14 und Zinkoxyd in Nr. 15 die Durchlässigkeit zu vermindern.

Einfluss der einzelnen Bestandteile des Glases. Um weiteren Aufschluss über die Wirkung der wichtigsten glasbildenden Oxyde zu gewinnen, haben Winkelmann und Straubel in gleicher Weise noch diese Oxyde selbst oder ihnen entsprechende Salze untersucht. Angewandt wurden gleich dicke Schichten der gepulverten Stoffe.

- A. Am besten durchlässig waren: Borsäure, Natronsalpeter, Soda (von 97  $^{0}/_{0}$ ), Thonerde.
- B. Minder durchlässig waren: Kalisalpeter, Zinkoxyd, Sand, Pottasche.
- ${\it C.}$  Am wenigsten durchlässig waren: Bleioxyd, Mennige, Antimonoxyd, Bariumnitrat.

Der Unterschied zwischen den Gruppen A und B ist kleiner als der zwischen B und C. Durch diesen Befund werden die vorher an Gläsern gemachten Beobachtungen bestätigt und ergänzt.

Einfluss der seltenen Erden. Endlich konnte noch der Einfluss der gewöhnlich als seltene Erden bezeichneten Oxyde auf die Röntgenschen Strahlen untersucht werden, nachdem Schott eine Reihe neuer Schmelzungen hergestellt hatte, die, bei sonst möglichst gleichmässiger Zusammensetzung, 5—10% der genannten Erden enthielten. Als Beispiel teilen Winkelmann und Straubel die Zusammensetzung des Zirkonglases mit:

$$SiO_{2}$$
  $B_{2}O_{3}$   $As_{2}O_{5}$   $Na_{2}O$   $K_{2}O$   $CaO$   $ZrO_{2}$  60 8 0,2 5,3 14,5 2 10  $^{0}/_{0}$ .

Es wurde zunächst ermittelt, ob die Gläser imstande seien, die X-Strahlen nach Art des Fluorits umzuwandeln¹). Das Zirkonglas zeigte deutliche Wirkung; eine geringere Wirkung wies ein Glas mit Didym und ein anderes mit Erbium auf. Die Gläser mit Beryllium, Uran, Cerium, Thorium waren ohne Wirkung.

Hiernach wurde die Durchlässigkeit geprüft, wobei nur solche Gläser einen sicheren Schluss zuliessen, die in ihrer Zusammensetzung bis auf die seltenen Erden übereinstimmten. Es waren dies die Gläser mit: Cerium, Didym, Zirkonium, Thorium. Die Glasproben wurden nicht unmittelbar auf die empfindliche Schicht der photographischen Platte gelegt, sondern durch ein dünnes Papier davon getrennt, wodurch die Fluorescenzstrahlen, soweit solche auftraten, unwirksam gemacht wurden. Dabei zeigten sie in der Reihenfolge: Cerium-, Didym-, Zirkonium-, Thoriumglas abnehmende Durchlässigkeit. War das Papier nicht eingeschaltet, so zeigten die Gläser nach abnehmender Wirkung auf die photographische Platte die Reihenfolge: Zirkonium-, Didym-, Cerium-, Thoriumglas.

150. Ein für Röntgensche Strahlen leicht durchlässiges Glas²). Bald nach dem Bekanntwerden der Röntgenschen Entdeckung hat Schott sich mit der Herstellung eines für die neue Art von Strahlen möglichst durchlässigen Glases beschäftigt. Eine vergleichende Untersuchung über die Durchlässigkeit der verschiedenen glasbildenden Oxyde und Karbonate ergab, dass die Durchlässigkeit in folgender Reihe fortschreitend abnimmt: Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BaCO<sub>3</sub>, PbO. Die Reihe bestätigt die schon vorher bekannte Regel, dass dem kleineren Atomgewicht die grössere Durchlässigkeit für Röntgenstrahlen entspricht³).

Hiernach gelangte Schott zu der folgenden Schmelzung:

Photographische Proben an quadratischen Plättchen ergaben eine sichtliche Ueberlegenheit der neuen Schmelzung über Gehlberger Glas von Gundelach.

<sup>1)</sup> Vgl. Ann. d. Phys. u. Chem. 59. 336-343.

<sup>2)</sup> Deutsche Mechaniker-Zeitung, Beiblatt zur Zeitschr. f. Instrumentenk. Heft 13. 1899.

<sup>3)</sup> Vgl. auch den vorhergehenden Artikel.

Einschmelzen von Platindraht. Den für Röntgenstrahlen durchlässigen Glasarten ist ein Ausdehnungskoefficient eigentümlich, der stets erheblich unter dem des Platins liegt. Es bildet sich daher beim Einschmelzen von Platindraht zwischen Glas und Metall ein kapillarer Zwischenraum. Die Gefahr, dass das Glas zerspringe, besteht nicht, wenn der Draht geradlinig geführt wird und seine Oberfläche glatt poliert ist. Der entstehende Zwischenraum kann durch ein schwer flüchtiges Oel luftdicht geschlossen werden.

Versuche mit Röhren aus dem neu erschmolzenen Glase, deren Herstellung Gundelach übernommen hatte, ergaben gegenüber den mit gewöhnlichen Röntgenröhren erhaltenen photographischen Aufnahmen kaum einen Unterschied, so dass es nicht angezeigt erschien, die Schmelzung in Gebrauch zu nehmen. Die Wirksamkeit der Röntgenröhren ist eben von ihren sonstigen Eigenschaften in weit höherem Grade abhängig als von der Durchlässigkeit des Glases.

**151.** Dielektricitätskonstante verschiedener Glasarten. Das dielektrische Verhalten des Glases ist häufig untersucht worden. So wurde z. B. die Dielektricitätskonstante bestimmt von¹)

Gordon zu 3,0—3,24; Phil. Trans. 1879. 1. 417. Hopkinson zu 6,6—9,1; " " 1878. 1. 17; 1881. 2. 385. Schiller zu 3,3—6,34; Pogg. Ann. 152. 555. (1874.) Winkelmann zu 6,46—7,57; Wied. Ann. 38. 161. (1889.) Donle zu 6,88—7,76; Wied. Ann. 40. 307. (1890.) Quincke zu 3,6—25,3; Wied. Ann. 19. 556. (1883.) Wüllner zu 6,1; Experim.-Phys. 4. Aufl. 4. 333. (1886.) Romich u. Nowak zu 7,5; Wiener Ber. (2). 70. 380. (1874.)

Ueber die der Beobachtung unterworfenen Glasarten sind dabei in der Regel nur unbestimmte Angaben gemacht. In der ausdrücklichen Absicht, den Einfluss der chemischen Zusammensetzung zu ermitteln, hat Winkelmann ein bleifreies Glas mit einem anderen verglichen, dessen Bleigehalt  $45\,^0/_0$  betrug.

Die Beobachtungen von Winkelmann sind mit Hilfe des Telephons ausgeführt<sup>2</sup>). Zu beiden Seiten einer Kollektorplatte Q von 10 cm Durchmesser werden, parallel mit ihr, zwei Kondensatorplatten  $P_1$ ,  $P_2$  von 19 cm Durchmesser aufgestellt. Man verbindet  $P_1$  und  $P_2$  mit dem Telephon und  $P_3$  mit dem Ende der sekundären

<sup>1)</sup> Zusammenstellung von K. F. Löwe: Ann. d. Phys. u. Chem. 66. 401. (1898.)

<sup>2)</sup> l. c.

Spule eines kleinen Induktionsapparates, während das andere Ende zur Erde abgeleitet ist. Zwischen Q und  $P_1$  ist die zu untersuchende Glasplatte eingeschaltet; angewandt wurden Kreisplatten von mindestens 21 cm Durchmesser und quadratische Platten von 21 cm Seitenlänge. Man verschiebt  $P_2$  bis das Telephon schweigt (d. h. sein Tonminimum erreicht). Hierauf entfernt man die Glasplatte und verschiebt nunmehr  $P_1$  bis das Telephon wiederum verstummt; die hierzu erforderliche Verschiebung von  $P_1$  betrage x mm. Ist nun die ebenfalls in Millimetern gemessene Dicke der Glasplatte gleich d, so ergiebt sich aus einem bekannten Satze über dielektrische Medien von planparalleler Schichtung leicht die Beziehung:

$$k = \frac{d}{d - x},$$

worin k die Dielektricitätskonstante des Glases bezeichnet.

An festen Körpern untersuchte Winkelmann nach seiner Methode vier verschiedene Gläser, Ebonit und Paraffin; an Flüssigkeiten: Benzol, Petroleum, Terpentinöl, Weingeist. Die Glasplatten, deren Dicke zwischen 3,07 mm und 26,23 mm lag, ergaben folgende Werte für die Dielektricitätskonstante:

Spiegelglas . . . 6,46 Spiegelglas . . . 7,57 Bleifreies Glas . . . 7,11 Glas mit 45% Blei . 7,44.

Die Platten, auf die sich die beiden letzten Zahlen beziehen, waren Objektivscheiben aus dem Jenaer Glaswerk. Der Umstand, dass sie sich, trotz der grossen Differenz in der chemischen Zusammensetzung, dielektrisch so wenig unterschieden, bestimmte Winkelmann, von der Prüfung noch weiterer Glasarten Abstand zu nehmen.

Neuere Beobachtungen. Für zehn verschiedene Glasarten und eine ganze Reihe von weiteren festen Körpern hat neuerdings H. Starke den Betrag der Dielektricitätskonstanten durch eine eigentümliche Anwendung der Methode von Nernst bestimmt<sup>1</sup>).

Der von einem kleinen Induktionsapparate kommende Wechselstrom verteilt sich in die vier Zweige einer Wheatstoneschen Brücke, Fig. 29, die durch vier Flüssigkeitswiderstände:  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$ ,  $r_4$  gebildet werden. Parallel zu  $r_3$  und  $r_4$  sind zwei Kondensatoren

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 60, 629. (1897.)

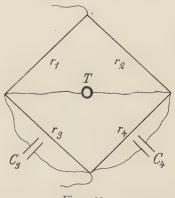
 $C_3$  und  $C_4$  mit den Kapacitäten  $c_3$  und  $c_4$  geschaltet. Das Telephon T in der Brücke schweigt, wenn:

$$r_1: r_2 = r_3: r_4 = c_4: c_3$$

ist. Dies lässt sich erreichen, indem man die Kapacität  $c_3$  durch Ver-

schiebung einer Glasplatte zwischen den Belegungen des (Mess-) Kondensators  $C_3$  abändert.

Nun wird, parallel zu  $C_4$ , ein zunächst noch leerer Flüssigkeitskondensator in Gestalt eines cylindrischen Nickelgefässes mit einer zur Bodenfläche parallelen Kollektorplatte eingeschaltet. Das dadurch erregte Telephon bringt man, durch Einstellung am Messkondensator, von neuem auf sein Tonminimum zurück.



Figur 29.

Hierauf füllt man den Flüssigkeitskondensator mit gereinigtem Benzol, dessen Dielektricitätskon stante nach Fl. Ratz<sup>1</sup>) bei t Grad:

$$k_t = 2,2582 - 0,00164(t - 15)$$

ist. Um das Telephon auch hiernach wieder verstummen zu lassen, sei eine Verschiebung der Glasplatte des Messkondensators um x Millimeter notwendig.

Endlich versetzt man die Benzolfüllung mit reinem Aethylenchlorid, das nach Landolt und Jahn<sup>2</sup>) bei null Grad die Dielektricitätskonstante 11,31 hat. Das Telephon schweige nun, nachdem am Messkondensator eine Verschiebung um y Millimeter vorgenommen ist.

Die Zunahme der Kapacität des Messkondensators ist den vorgenommenen Verschiebungen proportional. Bezeichnet man also mit k die Dielektricitätskonstante der zuletzt im Flüssigkeitskondensator enthaltenen Mischung, so ist:

$$\frac{k-1}{k_t-1} = \frac{x+y}{x}$$

und somit:

$$k = \frac{x + y}{x}(k_t - 1) + 1.$$

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 19. 94. (1896.)

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 10. 313. (1892.)

Nach dieser Gleichung lässt sich k leicht aus x, y und  $k_t$  berechnen.

Bringt man nun zwischen die Platten des Flüssigkeitskondensators noch eine (auf etwa 1 mm Dicke abgeschliffene) Glasplatte, so kann der Fall eintreten, dass dadurch das Tonminimum des Telephons gar nicht gestört wird, und dann ist anzunehmen, dass das berechnete k auch die Dielektricitätskonstante des eingebrachten Glases ist. Andernfalls kann man durch Abänderung des Mischungsverhältnisses der beiden Flüssigkeiten immer diese Uebereinstimmung erreichen und damit die Dielektricitätskonstante des Glases ermitteln.

Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass sie mit kleinen Glasplatten von etwa 3 cm² Grösse ausgeführt werden kann, dass es ferner auf deren geometrische Form und die Beschaffenheit der Oberfläche nicht ankommt. Die genaue dielektrische Abgleichung zwischen dem festen Körper und der Flüssigkeit ist überdies nicht erforderlich, da man durch Interpolation aus zwei benachbarten Werten und den dazu gehörigen Verschiebungen die Dielektricitätskonstante des festen Körpers bestimmen kann. Die Interpolation ist selbst innerhalb weiter Grenzen zulässig, wenn der feste Körper den beiden Platten des Flüssigkeitskondensators anliegt, und seine seitliche Begrenzung überall senkrecht zu diesen ist¹).

In der folgenden Tabelle sind die für die untersuchten 10 Glasarten gefundenen Werte von k verzeichnet und, nach dem Vorgange von Starke, mit den specifischen Gewichten s sowie mit den Brechungsindices  $n_D$  für die Linie D zusammengestellt.

Marke	Glasart	k	s	k/s	$n_D$
S. 186	Boratcrown Borosilikatcrown Phosphatcrown Boratflint Barytcrown Barytflint Schwerst. Barytcrow Silikatcrown Crown mit hoh, Disp. Halbflint	5,48	2,24	2,45	1,50936
O. 1948		6,20	2,47	2,48	1,51180
S. 169		6,39	2,58	2,51	1,52090
S. 4		7,66	3,17	2,41	1,60305
O. 1610		7,81	3,21	2,43	1,57519
O. 1777		8,28	3,40	2,44	1,60284
O. 1922		8,40	3,55	2,37	1,60899
O. 1087		7,20	2,54	2,83	1,51883
O. 1335		9,13	2,70	3,38	1,52333
O. 1469		7,77	3,58	2,17	1,6129

Bei den ersten sieben Gläsern scheint die Dielektricitätskonstante annähernd proportional mit der Dichte zu wachsen; die drei letzten fügen sich dieser Regel nicht. Eine Beziehung zwischen dem

<sup>1)</sup> Wegen der Fehlerquellen der Methode muss auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Brechungsindex und der Dielektricitätskonstanten ist nicht zu erkennen.

**152.** Elektrische Dispersion. Bei Gelegenheit seiner Untersuchung über das dielektrische Verhalten einiger Gläser hat Winkelmann die bis dahin bekannt gewordenen Fälle zusammengestellt, in denen die Abhängigkeit der Dielektricitätskonstanten von der Ladungsdauer des Dielektrikums beobachtet war<sup>1</sup>). Für Glas war immer eine Zunahme der Konstanten mit wachsender Ladungsdauer gefunden worden.

In Uebereinstimmung damit fand dann J. J. Thomson<sup>2</sup>) die Dielektricitätskonstante eines Glases bei schnellen Schwingungen von der Periode 4.10<sup>-7</sup> Sekunden gleich 2,7 und bei abwechselnder Ladung und Entladung mit einer Stimmgabel gleich 9 bis 11. Alle diese Beobachtungen deuten also auf eine anomale elektrische Dispersion des Glases.

Im Gegensatze hierzu hat Lecher bei zwei Glasarten normale Dispersion gefunden 3). Als die Schwingungsdauer von 3.10<sup>-7</sup> Sekunden auf 0,5 Sekunden gesteigert wurde, fiel die Dielektricitätskonstante bei dem einen Glase von 7,3 auf 4,7 und bei dem andern von 6,5 auf 4,6.

Auf indirektem Wege hat Blondlot<sup>4</sup>) den auffallend kleinen Betrag, den Thomson bei schnellen Schwingungen erhielt, bestätigt. Indem er das Verhältnis der Konstanten von Schwefel und Glas bestimmte, fand er, unter Benutzung des bekannten Wertes für Schwefel, den Betrag 2,8 für Glas.

In einer umfassenden Experimentaluntersuchung hat K. F. Löwe die Grösse und den Sinn der dielektrischen Dispersion für eine Reihe von organischen Verbindungen und für 10 verschiedene Glasarten bestimmt 5). Gegen Thomson und Blondlot bemerkt er, dass es nie gelinge, den ganzen Raum zwischen den Platten eines Kondensators durch eine feste dielektrische Platte genau auszufüllen.

Das von Starke eingeführte Prinzip, Gemische von Flüssigkeiten herzustellen, in denen ein fester Körper keine oder nur noch

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 38. 168. (1889.)

<sup>2)</sup> Proc. Roy. Soc. London 46. 292. (1889.)

<sup>3)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 42. 142. (1891.)

<sup>4)</sup> Compt. rend. 112. 1058. (1891.)

<sup>5)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 66. 390. (1898.)

geringe dielektrische Störung hervorruft<sup>1</sup>), benutzte Löwe einmal für langsame und dann für schnelle Schwingungen.

Bei langsamen Schwingungen wurde die Methode von Nernst und das auch von Starke angewandte Gemisch von Benzol und Aethylenchlorid unverändert beibehalten. Die in die Flüssigkeit eingeführten Glasplättchen waren 0,18—0,26 mm dick.

Bei schnellen Schwingungen bestimmte Löwe die Dielektricitätskonstante nach der von Drude angegebenen Methode<sup>2</sup>) mit Gemischen von Benzol und Aceton. Die Gläser wurden in Streifen von 4 mm Breite und 2 mm Dicke benutzt. Die Genauigkeit ist hier geringer als bei der Nernstschen Methode, und die Endwerte sind mit einer Unsicherheit bis zu 1,5% behaftet.

In der folgenden Tabelle sind die von Löwe für langsame Schwingungen gefundenen Dielektricitätskonstanten unter k und die bei schnellen Schwingungen erhaltenen unter k' verzeichnet. Die Werte zeigen für alle Gläser, mit Ausnahme von O. 1542, anomale Dispersion an. Für das genannte Glas darf nicht etwa normale Dispersion als erwiesen betrachtet werden, da der Unterschied zwischen k und k' innerhalb der Fehlergrenze liegt.

Marke	Glasart	k		k'
	Giasart	Starke	Löwe	Löwe
S. 196	Boratcrown	5,48	5,25	5,05
O. 2238	Borosilikaterown	6,20	6,20	6,15
S. 218	Phosphatcrown	6,39	6,40	6,20
O. 1580	Barytcrown	7,81	7,83	7,65
0. 1353	Silikatflint	8,28	8,29	7,30
0. 1993	Schwerst. Barytcrown	8,40	7,96	7,42
O. 1542	Silikatcrown	7,20	7,00	7,10
0. 2074	Crown mit hoh. Disp.	9,13	9,14	7,70
0. 2051	Silikatflint	7,77	7,78	7,62
S. 99	Boratflint		8,06	7,63

Den von Löwe bestimmten Werten sind bei 9 Gläsern die von Starke für k gefundenen vorausgeschickt. Löwe hatte nach seiner Angabe dieselben Glasarten zur Verfügung wie Starke, nur dass das Boratflint S. 4 durch S. 99 ersetzt war. Die abweichenden Marken scheinen indessen anzudeuten, dass es sich nicht um völlig identische Schmelzungen handelte; vielleicht sind darauf die Unterschiede bei O. 1993 und O. 1542 zurückzuführen.

<sup>1)</sup> Vgl. Art. 151.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 23. 282. (1897.)

153. Elektrische Absorption. Für neun der von ihm auf das dielektrische Verhalten geprüften zehn Gläser berechnet Löwe<sup>1</sup>) auch die elektrische Absorption, deren Koefficient  $\varkappa$  dadurch definiert wird, dass die Amplitude der elektrischen Schwingungen im Dielektrikum beim Fortschreiten um eine Wellenlänge im Verhältnisse  $1/e^{2\pi\varkappa}$  abnimmt. Die von Drude entwickelte Formel<sup>2</sup>):

$$\varkappa = tg - \frac{\varphi}{2}$$
,

wobei:

$$tg \varphi = \frac{1}{k'} \sqrt{(k-k')(k'-n^2)}$$

ist, und n den optischen Brechungsindex bezeichnet, liefert die in der folgenden Zusammenstellung aufgeführten Absorptionskoefficienten. Es wird die bekannte optische Charakteristik  $\nu$  hinzugefügt.

Löwe hebt hervor, dass das durch hohe optische Dispersion ausgezeichnete Crown O. 2074 auch die stärkste elektrische Dispersion und den grössten Absorptionskoefficienten aufweise. Zwischen  $\varkappa$  und  $\nu$  ist eine Beziehung nicht zu erkennen, es sei denn, dass bei den drei Flintgläsern der Reihe diese beiden Grössen zugleich wachsen.

Ob die zur Berechnung der Absorptionskoefficienten angewandte Formel für feste Körper gültig ist, bleibt zweifelhaft, da ein Versuch, die elektrische Absorption des Glases O. 2074 durch Beobachtung nachzuweisen, keinen Erfolg hatte.

154. Verdetsche Konstante optischer Gläser. Im Anschlusse an die Beschreibung eines Ringelektromagnetes, der die Erzeugung eines Feldes von rund 40 000 absoluten C.-G.-S.-Einheiten gestat-

<sup>1)</sup> l. c. 408.

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 64. 131. (1889.) Hovestadt Jenaer Glas.

tete, hat H. du Bois für eine Reihe von Jenaer Crown- und Flintgläsern die in dem Magnetfelde bestimmten Werte der Verdetschen Konstanten mitgeteilt<sup>1</sup>). Zur Messung wurden dieselben Glasplättchen benutzt, die früher H. Rubens zur Bestimmung der Absorption im ultraroten Spektralbereich gedient hatten<sup>2</sup>). Es handelt sich demnach um die ersten neun Gläser des im Art. 23 (S. 41) aufgestellten Verzeichnisses.

Die Verdetsche Konstante kann numerisch aufgefasst werden als die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes, entweder berechnet für die Einheit der durchstrahlten Schichtdicke und die Intensitätseinheit des magnetischen Feldes, oder berechnet für die Einheit der Abnahme des magnetischen Potentials von der Eintritts- bis zur Austrittsstelle des Lichtes³). In der hier folgenden Zusammenstellung der Versuchsergebnisse sind unter  $\omega_D$  die Werte verzeichnet, die man erhält, wenn die Drehungswinkel in Minuten ausgedrückt, im übrigen aber absolute C.-G.-S.-Einheiten angewandt werden. Sie beziehen sich auf Natriumlicht und gelten für gewöhnliche Temperatur. Zum Vergleiche ist der dem Fluorit eigentümliche Wert beigegeben.

	$n_D$	$\omega_D$
Fluorit S. 204. Boratcrown O. 1092. Leichtes Barytcrown O. 1151. Silikatcrown mit hoh. Disp. S. 179. Mittleres Phosphatcrown O. 1143. Schweres Bariumsilikatcrown	1,4340 1,51007 1,51698 1,52002 1,56207 1,57422	0,0091 0,0163 0,0190 0,0234 0,0161 0,0220
O. 451. Leichtes Silikatflint O. 469. Schweres Silikatflint	1,57,422 1,57,524 1,64,985 1,75130 1,88995	0,0220 0,0317 0,0442 0,0608 0,0888

Unter  $n_D$  sind die Brechungsindices für Natriumlicht vorausgeschickt, und die Gläser sind nach steigendem Brechungsvermögen geordnet. Wie man sieht, nimmt die Verdetsche Konstante, mit zwei Ausnahmen, in der Reihe ebenfalls zu.

Etalonglasplatten zur Messung magnetischer Felder. Die Drehung der Polarisationsebene des durch eine Glasplatte gehenden, oder besser an ihrer versilberten Rückseite reflektierten Lichtes liefert ein bequemes Mittel zur Bestimmung der Intensität magnetischer Felder. Es ist nur notwendig, die Platte in einem Felde von bekannter Intensität zu aichen. Bei Anwendung planparalleler Glasplatten

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 51. 547. (1894.)

<sup>2)</sup> Vgl. Seite 53.

<sup>3)</sup> Vgl. Winkelmanns Handb. d. Phys. III. 2. 284.

rufen indessen unerwünschte Reflexbilder Störungen und Fehler hervor.

Daher hat die Firma C. Zeiss, auf Veranlassung von H. du Bois¹) schwach keilförmige Etalongläser aus schwerstem Silikatflint S. 163 hergestellt, bei denen die störenden Reflexbilder im Gesichtsfelde des Analysatorfernrohres neben das Hauptbild geworfen und abgeblendet werden. Wenn das Polarisatordiaphragma, vom Objektiv des Fernrohres aus gesehen, keine zu grosse Oeffnung aufweist, so genügt ein Keilwinkel von 15′ bis 30′. Ein Etalonglas von etwa 1 mm Dicke eignet sich zur Messung von Feldern, deren Grössenordnung 1000 C.-G.-S.-Einheiten beträgt. Für schwächere Felder sind entsprechend dickere Glasplatten zu verwenden.

I) l. c. 548-549.

## Register.

Abbe, Anforderungen an optische Gläser 2.

— Möglichkeit der Verbesserung optischer Gläser 3.

- Einführung der Jenaer Gläser in die praktische Optik 22.

Dioptrische Charakteristik eines Glases 26.

- Messungen an Lithiumglas 14.

 Gesichtspunkte für die Vervollkommnung des Mikroskops 90.

Leistungsgrenze des Mikroskops 84.

 Charakteristik achromatischer Mikroskopobjektive 86,

- Apochromatische Objektive 88.

 Verwendung von Fluorit in apochromatischen Objektiven 90.

Monobromnaphtalinimmersion 94.
 Definition der elastischen Nachwirkung 330.
 u. Schott, Arbeiten zur Verbesserung

optischer Gläser 5. Ablauf elastischer Nachwirkung 334.

Absorption des Lichtes 45.

- und Dispersion 45.

- Messungen im sichtbaren Spektrum 47.

— Messungen für stärker brechbare Strahlen 49.

- Messungen für ultrarote Strahlen 53.

Absorptionskoefficienten 51.

Vergleichende Beurteilung verschiedener Glasarten 53.

 Zunnahme der oberen Absorption mit steigender Temperatur 62, 66.

Bedeutung f
ür grosse Fernrohrobjektive 124.

-- elektrische 417.

- von Röntgenstrahlen 408, 410.

Achromatisierung erster Art 34, zweiter Art 36.

Alkalifreies Barytglas 397, 408.

Alkalikarbonate, ihre Wirkung auf Glas 395. Alkalilösungen, ihr Angriff auf Glas 388. Alkaliverhältnis in Thermometergläsern 265.

Allihn, Eispunkt ruhender Normalglasthermometer 284.

 Wirkung hoher Temperaturen auf Quecksilberthermometer 285.

Altachromate 102.

Altern, künstliches, von Thermometern 261, 271.

Ammoniaklösung, ihre Wirkung auf Glas 389. Anastigmate, unsymmetrische von C. Zeiss 105. Anastigmatische Aplanate 101.

— Ebenung des photographischen Bildes 99. Anastigmatlinsen von C. Zeiss 109.

Anastigmat-Satzlinsen von C. Zeiss 106.

Anomale Glaspaare 101.

Anstieg, säkularer, eines Thermometers 261.

— bei Thermometern aus verschiedenen Glas-

arten 270.

— bei Normalglasthermometern 284.

Apertur, numerische 84.

Aplanate, apochromatische von C. Zeiss 148. Apochromate von C. Zeiss 92. Apochromatische Aplanate von C. Zeiss 148.

- Fernrohrobjektive von C. Zeiss, zweiteilige 147, dreiteilige 148.

Objektive beim Mikroskop 87.

 ihre Entlastung 88, ihre erweiterte Gebrauchsfähigkeit 88, Ordnung ihrer Strahlenvereinigung 89, ihre Bedeutung für Mikrophotographie 89.

Astigmatisch, sphärisch und chromatisch korrigiertes Objektiv von C. Zeiss 113.

Astigmatismus bei photographischen Objektiven 98.

 bei astronomischen Fernrohrobjektiven 128.
 Auerbach, Untersuchungen über Härte und verwandte Ligenschaften 174.

Auflösungsvermögen von Fernrohrobjektiven
122.

Ausdehnung, Gang der thermischen 172, 238, 241.

- normale und Haupt - 240.

 relative von Quecksilber gegen Glas und umgekehrt 315.

Ausdehnungskoefficienten, mittlere 233.

 ihre Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung 234.

— ihre Abhängigkeit von der Temperatur 237.

- Einfluss der Spannung 235, 299.

Bamberg, Fernrohrobjektiv aus S. 30 und S. 8 hergestellt 133.

 Gausssche Objektive nach Rechnungen von Czapski 142, nach Rechnungen von Lummer 145. konstante 269.

Baryt-Borosilikatglas-Thermometer, ihre De- - ihr Depressionsgang 277. erhebung beim Erhitzen 291.

ihre Reduktion auf das Luftthermometer

311, 312. Barytcrown von hohem Brechungsexponenten in photographischen Objektiven 104. Barytflinte, Einführung in photographische

Objektive 103.

Barytglas, alkalifreies 397, 408.

Baudin, Erhitzen hochgradiger Thermometer

Berührung einer Glasplatte und einer Linse, theoretische Betrachtung 175, Bestätigung der Theorie 176.

Biegungsnachwirkung 330.

Bildkrümmung bei photographischen Objektiven 98.

- bei astronomischen Fernrohrobjektiven 128. Bildtreue bei photographischen Objektiven 100. Bleigläser, ihr Verhalten gegen Säuren 393. Blondlot, elektrische Dispersion 415. du Bois, Verdetsche Konstante 418.

Bor, seine dioptrische Wirkung 11. Boratflint, Einführung in photographische Ob-

jektive 101. Boratgläser in Fernrohrobjektiven 136.

Borosilikatglas 59<sup>III</sup>, Nr. 36 = 44 in der Winkelmannschen Gläserreihe 149.

- seine chemische Zusammensetzung 150, 268. - seine Entspannung beim Erhitzen 75, 297,

sein specifisches Gewicht 153.

sein Elasticitätskoefficient 165.

sein mittlerer Ausdehnungskoefficient 234, 239.

Gang seiner thermischen Ausdehnung 239-240.

seine Verwendung in Verbundglasröhren

sein thermischer Widerstandskoefficient 249. - seine Einführung in die Thermometrie 267.

- seine Depressionskonstante 268, 277. sein thermischer Nachwirkungskoefficient 280.

- Siedethermometer aus - 284.

seine relative Ausdehnung gegen Quecksilber 315, 317-321. seine Widerstandsfähigkeit gegen kaltes

Wasser 372.

seine Widerstandsfähigkeit gegen heisses Wasser 372. seine Widerstandsfähigkeit gegen über-

hitztes Wasser 374, 376. sein Verhalten gegen Natronlauge 390.

- sein Verhalten gegen Säuren 394.

- sein Verhalten gegen Sodalösung 397. Borosilikatglasthermometer, ihre Depressionskonstante 268, 277.

Baryt-Borosilikatglas 122<sup>III</sup>, seine Depressions- Borosilikatglasthermometer, erste Vergleichung mit dem Luftthermometer 272.

pressionskonstante 269, ihre Eispunkt- - ihre Eispunktserhebung beim Erhitzen 290-291.

- Beständigkeit des durch Erhitzen gehobenen Eispunktes 293.

ihr Verhalten nach Erwärmung auf hohe Temperaturen 294.

ihre Vergleichung mit anderen Quecksilberthermometern 300.

- ihre Reduktion auf das Luftthermometer

311, 312, 313, 321.
— ihre Reduktion auf die Wasserstoffskala

323. Böttcher, Depressionsgang bei Thermometern

- u. Wiebe, Vergleichung von Normalglasthermometern unter sich 300.

Vergleichung von Normalglasthermometern mit dem Luftthermometer 305. Brechungsgesetz der Isothermen 221.

Brechungsindex 26.

- Einfluss der Temperatur 58, 63.

- Einfluss der mit steigender Temperatur abnehmenden Dichte 61.

Bunsen, Wirkung von Kohlensäure auf Glas 377.

Cauchysche Dispersionsformel 47.

Chappuis, Reduktion von Thermometern aus verre dur auf das Stickstoffthermometer 308.

- Reduktion von Thermometern aus verre dur auf die Wasserstoffskala 323.

Charakteristik, vorläufige, von Thermometergläsern 269.

Chromatische Aberrationen bei Fernrohrobjektiven, theoretisch berechnet 132, 140, 143, 146.

-- durch Beobachtung ermittelt 130-131, 134-135, 137.

- bei Fernrohrobjektiven von grosser Brennweite 129.

Differenz der sphärischen Aberration bei hypochromatischen und hyperchromatischen Doppellinsen 40.

- der Vergrösserung 88. Collinear von Voigtländer 108.

Concentric lens 104.

Cooke, Dreiteiliges Fernrohrobjektiv nach Taylor 139.

Crafts, Vergrösserung des Fundamentalabstandes beim Erhitzen von Thermometern 298.

Cylinderglas, Jenaer 258.

Czapski, Glasschmelzkunst im Dienste der Optik 1.

- Fernrohrobjektive aus Jenaer Gläsern 22. - Achromatisierung zweigliederiger Objektive 36, 37.

Czapski, Doppelbrechung schnell gekühlter Elastische Nachwirkung 329. Glasplatten 71.

- Monobromnaphtalinimmersion 94.

- Fernrohre mit bildumkehrenden Prismen 118.

- Zweiteiliges Fernrohrobjektiv ohne sekundäres Spektrum 132.

- Einfluss der Farbenfehler des Auges bei der Prüfung von Fernrohrobjektiven 135.

- Eigentümlichkeiten von Phosphat- und Boratgläsern 136.

- Fernrohrobjektiv nach Gauss 142.

## Depression eines Thermometers 261.

- ihr Rückgang 269.

- ihr Gang bei verschiedenen Thermometergläsern 273.

- Verschiedene Darstellungen des Depressionsganges 276.

- Gesetz von Pernet 275, 276.

- nach langer Ruhe im Eisbade 277.

bei Siedethermometern 281.

- Abnahme der Depressionsfähigkeit beim Erhitzen 295.

Depressionskonstante 261.

- und chemische Zusammensetzung des Thermometerglases 262, 264-267.

- und Eispunktserhebung beim Erhitzen 294. Depressionsrest eines Kompensationsthermometers 325.

Dichte, als Funktion der chemischen Zusammensetzung 151.

Dielektricitätskonstante 411, 412.

Dilatationsnachwirkung 332.

Dippel, Prüfung apochromatischer Mikroskope 93.

Dispersion, mittlere, partielle, relative 26; elektrische 415.

- und Absorption 45; vergleichende Beurteilung verschiedener Glasarten 53.

Dispersionsformel 45.

Dispersionskurven 43, 46.

Doppelanastigmate von Görz 107.

Doppelbrechung schnell gekühlter Glasplatten

Druckfestigkeit 155, Beziehung zur chemischen Zusammensetzung 157, Verhältnis zur Zugfestigkeit 158.

Durchlässigkeit für Röntgenstrahlen 408, 410.

Eigenvergrösserung des Objektivs beim Mikroskop 85. Eindringen von Wasser in Glas 353.

Eindringungsmoduln 178.

Eispunktserhebung beim Erhitzen von Quecksilberthermometern 285.

- ihre Grösse und ihr Gang 286.

- Beständigkeit des gehobenen Eispunktes 291.

- und Depressionskonstante 294.

— die — als Folge der Entspannung des Thermometerglases 296.

- ihre Definition 330. - nach Biegung 330.

- nach Dilatation 332.

- nach Torsion 333.

- ihr Ablauf 334.

- ihre Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung 334.

ihre Beziehung zur thermischen Nachwirkung 335, 340.

Elasticitätskoefficient 160, bei gewöhnlicher Temperatur gefundene Werte 163, ihre Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung 164, Beobachtungen bei höheren Temperaturen 165, Darstellung der Versuchsergebnisse 168, Bemerkungen zu den Versuchsergebnissen 170, Einfluss der chemischen Zusammensetzung 170, Bedeutung der thermischen Ausdehnung für die Beobachtungen bei höheren Temperaturen 171.

Elasticitätszahlen, nach Auerbach 178.

- Beobachtungen von Straubel 193, Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung 198, Vergleich mit den Bestimmungen von Auerbach 199.

Elektrische Absorption 417.

Dispersion 415.

Elektrisches Isolationsvermögen 407.

Elektrisches Leitungsvermögen wässeriger Glaslösungen 378.

Elemente, chemische, der älteren Glasflüsse 9, Einführung neuer 10.

Elliptische Polarisation des an Glasspiegeln reflektierten Lichtes 77.

Entspannung von Thermometergefässen 296. Eosinprobe s. Jodeosinprobe.

Erwärmungsdeformationen 338.

Etalonplatten zur Messung magnetischer Felder 418.

Exner, Dioptrische Wirkung schnell gekühlter Glascylinder 69.

Farbreaktionen zur Prüfung von Glasoberflächen 351.

Feinkühlung 17.

Feldstecher von C. Zeiss 120.

Fernrohrobjective nach Gauss 141.

- ohne sekundäres Spektrum, zweiteilige 132, 136, 147, dreiteilige 138, 148.

Festigkeit, ältere Beobachtungen 158. - Abnahme bei höherer Temperatur 159.

Fluor, seine dioptrische Wirkung 11.

Flussspat, Verwendung für apochromatische Objektive 90.

Focke, Wärmeleitungsvermögen 222, Einfluss der chemischen Zusammensetzung 227, Vergleich mit den Bestimmungen von Paalhorn 229.

Föppl, Bestätigung von Beobachtungen Auerbachs 188.

Foerster, Wirkung von Wasser auf Glas Härte, absolute 180.

348, 356, 371, 373, 375. Wirkung von Alkalilösungen auf Glas 348, 388.

Wirkung von Säuren auf Glas 348, 391.

— Wirkung von Salzlösungen auf Glas 348,

- chemisches Verhalten von Jenaer Geräteglas 397.

und Mylius, Wirkung von Wasser auf Glas 348, 356, 360, 363, 365, 369, 377. Fouriersche Differentialgleichung 251.

Fraunhofer, Verbesserung optisch. Gläser 1. Fresnels, Reflexionsformel 48.

Fritsch, Weitwinkel-Apochromat 102. Fundamentalabstand, seine Vergrösserung beim Erhitzen des Thermometers 298.

Gasglühlicht-Cylinder 258.

Gausssche Fernrohrobjective 141. Geätzte Glasoberflächen, ihr Verhalten gegen

Wasser 382. Geräteglas, Jenaer 257.

- sein chemisches Verhalten gegen Wasser 397-399.

- Haltbarkeit von Wasser in - 398.

Massanalyse in — 399.

Gewichtsanalyse von Glaslösungen in Wasser 362.

Glasgeräte, mit Wasser behandelt 349, 352, 353, 365, 369, 371, 373, 381, 382, 387, 398, 399.

- mit Natronlauge behandelt 390.

- mit Säuren behandelt 391.

- mit Sodalösung behandelt 396.

Glaspaare für Fernrohrobjektive aus zwei verkitteten Linsen 126.

Glasprobe durch Farbreaktion 351.

Glaspulver, mit Wasser behandelt 349, 358, 360, 363, 382, 398, 399. - auf ihr hygroskopisches Verhalten geprüft

386.

Görz, Doppelanastigmate 107.

Greiner u. Friedrichs, Resistenzglas 268. Grenzdrucke, Gesetz der 179.

Grützmacher, Depressionskonstante Baryt-Borosilikatglas 269.

 Depressionskonstante von Resistenzglas 269.

- Siedethermometer 284.

- Wirkung hoher Temperaturen auf Quecksilberthermometer 291.

- Reduktion von Quecksilberthermometern auf das Luftthermometer 309-313.

Guillaume, Depressionsgang bei Thermometern aus verre dur 276, 278.

Guinand, Verbesserung optischer Gläser 1. Gundelach, Röntgenröhren 411.

Handfernrohre mit bildumkehrenden Prismen Kolorimetrische Prüfung schwacher Alkali-117.

und chemische Zusammensetzung 185.

- und Elasticitätszahl, nach Auerbach 191, nach Straubel 199.

Härteskala, absolute 190.

Harcourt, Verbesserung optischer Gläser I, 2, 12.

Hartglas 245.

Harting, Glaspaare für Fernrohrobjektive aus zwei verkitteten Linsen 126.

Astigmatismus und Bildwölbung bei astronomischen Fernrohrobjektiven 128.

Hartnack, Anastigmat 102.

Hartschicht 245.

Hauptausdehnung 240.

Helmholtz, Leistungsgrenze des Mikroskops 84.

Telestereoskop 120.

Hertz, Berührung fester elastischer Körper

Heurck van, Prüfung der Monobromnaphtalinimmersion 95.

Heydweiller u. Kohlrausch, Wirkung von Wasser auf Glas 348, 387.

Hoegh v., Doppelanastigmate 107.

Hoffmann, Kompensationsthermometer 325. Hygroskopisches Glas 377, 386.

Hyperchromatische und hypochromatische Doppellinsen 39, ihre Einführung in photographische Objektive III, II4.

Isolationsvermögen, elektrisches 407. Isothermenmethode zur Bestimmung der relativen Wärmeleitungsfähigkeit 219.

Jenaer Glasschmelzerei, Entstehung und Entwickelung 5.

Jodeosin und Aether zur Alkalibestimmung 364.

Anwendung des Verfahrens zur Glasprüfung 365, 371. Jodeosinprobe für Glasoberflächen 351.

Kaempfer, Collinear 108.

Kalilauge, ihre Wirkung auf Glas 390.

Kalium, seine dioptrische Wirkung 11.

Kaliumkarbonat, seine Wirkung auf Glas 395. Kalkgläser, ihr Verhalten gegen Säuren 391, 392.

Keeler, Objektiv der Licksternwarte 129. Kohlensäure, Wirkung auf Glas 377.

Kohlrausch, elastische Nachwirkung 333, 334.

Wirkung von Wasser auf Glas 348, 362, 378.

Verhalten von Jenaer Geräteglas gegen Wasser 397—399.

Isolationsvermögen des Glases 407.

- u. Heydweiller, Wirkung von Wasser auf Glas 348, 387.

lösungen 364.

Kompensationsgefässe 242. Kompensationsokulare 88.

- von C. Zeiss 93.

Kompensationsthermometer 325. — ihr Depressionsrest 325.

Kompressionsmoduln 200.

Koristka, Semiapochromate 96.

Kowalski v., Beobachtungen über Festigkeit 158-159.

- Einfluss der Temperatur auf die Elasticitätszahl 197.

Krüss, Bericht über ein Fernrohrobjektiv nach Gauss von Czapski 142.

Lauterschmelzen 19.

Lecher, elektrische Dispersion 415.

Leitungssäule nach Christiansen 207.

- nach Winkelmann 207.

Leitungsvermögen, elektrisches von wässerigen Glaslösungen 378.

Leitz, Pantachromate 96.

Lemke, Reduktion von Thermometern aus Borosilikatglas auf das Luftthermometer 313.

Libellen, ihre Zerstörung durch wasserhaltigen

Aether 349.

Lichtstärke von Fernrohrobjektiven 122, ihre relative Steigerung 123.

- von Fernrohrobjektiven aus O. 340 und O. 203, Hilfstafel 125.

Lithiumglas 12.

Löwe, elektrische Absorption 417.

- Elektrische Dispersion 415.

Lummer, Altachromate und Neuachromate 102.

- Fernrohrobjektiv nach Gauss 145.

Mahlke, relative Ausdehnung von Quecksilber gegen Borosilikatglas 59<sup>III</sup>: 317.

- Reduktion von Thermometern aus Borosilikatglas auf das Luftthermometer 321. Mannigfaltigkeit der Jenaer optischen Gläser 38. Marchis, Thermometer mit Platingefäss 345.

Martinsrodaer Sand 24.

Meridionalschnitt 98.

Meyer, apochromatische Objektive ohne Flussspat 97.

Miethe, anastigmatischer Aplanat 101.

Mikroskop, Grenze der Leistungsfähigkeit 84. Mikrophotographie 89.

Mischgläser 334.

Monobromnaphtalinimmersion 94.

Müller, Beobachtungen über Absorption im sichtbaren Spektrum 47.

Mylius, Wirkung von Wasser auf Glas 347, 348, 351.

— u. Foerster, Wirkung von Wasser auf — Rückgang ihrer Depression 269. Glas 348, 356, 360, 363, 365, 369, 377.

Nachwirkung, elastische 329, thermische 337.

Nachwirkungen an Thermometergefässen 261. Nachwirkungskoefficient, thermischer 279.

Natrium, seine dioptrische Wirkung 11.

Natriumkarbonat, seine Wirkung auf Glas 395. Natriumphosphat, seine Wirkung auf Glas 396. Natriumsulfat, seine Wirkung auf Glas 396. Natronlauge, ihr Angriff auf Glas 390.

Nelson, Prüfung von Semiapochromaten 96. Neuachromate 102.

Newton, Farbenfehler der Fernrohrobjektive I.

Normale Ausdehnung 240.

Normale Glaspaare 101.

Normalglas  $16^{III}$ , Nr. 6 = 38 = 51 in der Winkelmannschen Gläserreihe 149. - seine chemische Zusammensetzung 150, 266. - seine Entspannung beim Erhitzen 75, 298.

sein specifisches Gewicht 153.

- sein Elasticitätskoefficient 165

- Abnahme seines Elasticitätskoefficienten bei steigender Temperatur 168-169. sein Eindringungsmodul 178.

- seine absolute Härte 182.

- seine Elasticitätszahl nach Auerbach 178.

- dieselbe nach Straubel 199. sein Kompressionsmodul 200.

- sein Torsionsmodul 200.

- seine specifische Wärme 207.

- sein Wärmeleitungsvermögen 228. sein mittlerer Ausdehnungskoefficient 234.

- Gang seiner thermischen Ausdehnung 239-240.

- seinthermischer Widerstandskoefficient 249. - seine Einführung in die Thermometrie 267.

- seine Depressionskonstante 266, 277 - sein thermischer Nachwirkungskoefficient 280.

- Siedethermometer aus - 281, 284.

- seine relative Ausdehnung gegen Quecksilber 315.

seine Verwendung für Kompensationsthermometer 327.

seine elastische Nachwirkung nach Biegung 331.

nach Dilatation 333.

- - nach Torsion 333.

- seine thermisch-elastische Nachwirkung 344. - sein chemisches Verhalten gegen kaltes Wasser 362, 372, 383, 385, 386.
— sein chemisches Verhalten gegen heisses

Wasser 349, 361, 372, 376.

- sein Verhalten gegen Natronlauge 390. - sein Verhalten gegen Säuren 394.

- sein Verhalten gegen Sodalösung 397. Normalglasthermometer, ihre Depressionskonstante 266, 277.

- ihr säkulärer Anstieg 270, 284.

künstliches Altern 271.

- erste Vergleichung mit dem Luftthermometer 272.

273-278.

ihre Eispunktserhebung beim Erhitzen 286 -290.

- ihr Verhalten nach Erwärmung auf hohe Temperaturen 293.

Beständigkeit des durch Erhitzen gehobenen Eispunktes 292-293.

ihre Vergleichung unter sich und mit anderen Quecksilberthermometern 300.

ihre Vergleichung mit dem Luftthermometer 305.

ihre Reduktion auf die Wasserstoffskala 323.

Normalvolumen eines Glasgefässes 338.

Oberflächenspannung in Kapillarröhren 402. Objektiv des Potsdamer Refraktors 124, relative Steigerung seiner Lichtstärke 125, Grenze der Steigerung 124.

Optische Gläser der Jenaer Schmelzerei 20, 28.

— ihre Einführung in die praktische Optik 22, ihre Mannigfaltigkeit 38.

Ordentliche Schmelzung 27.

Orthostigmate von Steinheil 109,

Paalhorn, Wärmeleitungsvermögen 207, Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung 217, Veigleich mit Bestimmungen von Focke 229.

Pantachromate von Leitz 96.

Pauly, zweiteiliges Fernrohrobjektiv ohne sekundäres Spektrum 137.

Pernet, Depressionsgesetz 275, 276, Temperaturmessung und Depression 340. Phasendifferenz in reflektiertem Lichte 81. Phosphatcrown, Einführung in photographische

Objektive 101.

Phosphatgläser in Fernrohrobjektiven 136. Phosphorsäure, ihre dioptrische Wirkung 12. Photographische Objektive 97.

Plastik, specifische 122.

Platin, seine thermisch-elastische Nachwirkung 345.

Platingefässe an Thermometern 345.

Platintiegel für Glasschmelzung 17. Pomplun, Vergleichung von Normalglasthermometern unter sich 309.

Porro, bildumkehrende Prismen 120.

Pressung von Linsen 18.

Prismenfernrohre 117—122, Verkürzung der Achse 119, Excentricität der Achse 120. Probeschmelzungen für Thermometerglas 266 -268.

 für chemisch widerstandsfähiges Glas 357. Projektionsobjektive von C. Zeiss 96.

Projektionsokulare von C. Zeiss 95. Prüfung von Linsen und Objektivscheiben im polarisierten Licht 76.

von Glasoberflächen durch Farbenreaktionen 351.

Normalglasthermometer, ihr Depressionsgang Prüfung, technische, von Glasgefässen 351, 369, 371.

Pulfrich, Dispersion und Absorption 47. - Einfluss der Temperatur auf den Brechungsindex 58.

Zunahme der oberen Absorption mit steigender Temperatur 62.

Ausdehnungskoefficienten 233.

— Beobachtungen an gespannten Glascylindern 236.

Zunahme des Ausdehnungskoefficienten mit steigender Temperatur 238.

Quellung der Glasmasse durch Aufnahme von Wasser 356.

Quecksilber, Gang seiner thermischen Ausdehnung 317.

Quincke, Oberflächenspannung in Kapillarröhren 403.

Ramollieren 20.

Randschärfe bei photographischen Bildern 99. Reduktion, vorläufige von Quecksilberthermometern auf das Luftthermometer 272.

von Normalglasthermometern auf das Luftthermometer 307.

von Thermometern aus verre dur auf das Stickstoffthermometer 308.

- von Thermometern aus Borosilikatglas auf das Luftthermometer 312, 313, 321. von Thermometern aus Baryt-Borosilikat-

glas auf das Luftthermometer 312. von Thermometern aus Resistenzglas auf

das Luftthermometer 312. von Thermometern aus verre dur auf die

Wasserstoffskala 323. von Normalglasthermometern auf die Was-

serstoffskala 323. - von Thermometern aus Borosilikatglas auf

die Wasserstoffskala 323. Reduktionsfaktor für wässerige Glaslösungen

380. Reduktionsformel für Quecksilberthermometer

Einfluss der Temperatur auf den Brechungsindex 63.

Refraktionskonstante 62.

Reichert, Semiapochromate 96.

Reimerdes, Gang der thermischen Ausdehnung 241.

Reinitzer, Massanalyse in Jenaer Geräteglas 348, 399.

Relative Ausdehnung des Quecksilbers gegen Glas und umgekehrt 315.

Relieffernrohre von C. Zeiss 120.

Relief-Standfernrohr von C. Zeiss 122.

Resistenzglas 268.

Resistenzglasthermometer, ihre Depressionskonstante 269.

- ihre Reduktion auf das Luftthermometer 311, 312.

Ritzfähigkeit, aktive und passive 184. Ritzungsversuche 183.

Röntgenstrahlen, ihre Absorption 408, 410.

— Einfluss der Bestandteile des Glases 409,

- Einfluss der seltenen Erden 409.

Röntgenröhrenglas 410.

Ross, Concentric lens, 104.

Rubens, ultrarotes Spectrum 41.

— Absorption ultraroter Strahlen 53.

Rudolph, Bildkrümmung und astigmatische Differenzen bei photographischen Objektiven 99, 100.

Anomale Glaspaare 102.Triplet-Apochromat 103.

— Unsymmetrische Anastigmate 105.

Anastigmat-Satzlinsen 106.
Satz-Anastigmate 107, 109.

- Anastigmatlinsen 109.

- Zerstreuungslinsen mit verminderter Aussenkrümmung 117.

Sagittalschnitt 98.

Säkularer Anstieg eines Thermometers 261.

— bei Thermometern aus verschiedenen Glasarten 270.

— bei Normalglasthermometern 284. Salzlösungen, ihre Wirkung auf Glas 395. Satz-Anastigmate von C. Zeiss 107, 109. Säuren, ihr Angriff auf Glas 391.

Scheel, Depressionstabellen 277.

 Reduktion von Thermometern aus 16<sup>III</sup> und 59<sup>III</sup> auf die Wasserstoffskala 323.

u. Thiesen, Gang der thermischen Ausdehnung 238.
 u. Sell, Depressionsgang von Thermo-

 — u. Sell, Depressionsgang von Thermo metern 277.

— Wergleichung von Quecksilberthermometern unter sich 300.

— — Relative Ausdehnung von Quecksilber gegen Thermometergläser 315.

 — Reduktion von Thermometern aus 16<sup>III</sup> und 59<sup>III</sup> auf die Wasserstoffskala 323.

Scheibner, Achromatisierung zweigliederiger Objektive 36.

Schmidt, Elliptische Polarisation im reflektierten Lichte 78.

Schnellkühlung 67, dioptrische Wirkung schnell gekühlter Gläser 68, ihre Doppelbrechung 71.

Rückgang der Doppelbrechung beim Erhitzen 75.

Schott, Nebenforderungen bei optischen Gläsern 9, 16.

- Einführung neuer Elemente in optische Gläser 10, 91.

- Versuche über Lithiumglas 12.

Erste Versuchsschmelzungen für Thermometerglas 22.

- Verarbeitungsfähigkeit des Glases 24.

Schott, Schnell gekühlte Glascylinder 68.

 Ausgleich von Spannungen in Gläsern beim Erhitzen 75.

Thermische Ausdehnung und chemische Zusammensetzung 234.

— Einfluss der Spannung auf den Ausdehnungskoefficienten 236, 237.

— Kompensationsgefässe 242.

Verbundglas 243.Verbundglasröhren 246.

 Analyse älterer Thermometergläser 264.
 Probeschmelzungen für Thermometerglas 266—268.

Baryt-Borosilikat als Thermometerglas 269.
Wirkung hoher Temperaturen auf Queck-

silberthermometer 285.

— Spannungen in Thermometergefässen 296.

Entspannung von Thermometergläsern als Ursache der Eispunktserhebung 296.
Kompensationsthermometer 325.

 Eindringen von Wasser in die Glasoberfläche 347, 353.

- Absorption von Röntgenstrahlen 410.

- Röntgenröhren 411.

u. Abbe, Arbeiten zur Verbesserung optischer Gläser 5.

— u. Winkelmann, Untersuchungen über Dichte, Festigkeit und Elasticität 149.

Thermische Ausdehnung und chemische Zusammensetzung 235.

- Thermischer Widerstandskoefficent 247, seine Prüfung 250.

— Widerstandsfähigkeit gegen plötzliches
Erwärmen 256.
— Geräteglas 257.

Schröder, Concentric lens 104.

Schulze, Prüfung apochromatischer Mikroskope 94.

Schwefelsäure, ihre Wirkung auf Glas 395. Sekundäres Spektrum 36.

 bei Fernrohrobjektiven von grosser Brennweite 130, 131.

 Seine Hebung in zweiteiligen Fernrohrobjektiven 132, 136, in einem dreiteiligen 138.

Sell, Thiesen u. Scheel, Depressionsgang von Thermometern 277.

 — Vergleichung von Quecksilberthermometern unter sich 300.

— Relative Ausdehnung von Quecksilber gegen Thermometergläser 315.

 Reduktion von Thermometern aus 16<sup>III</sup> und 59<sup>III</sup> auf die Wasserstoffskala 323.

Sellmeier, Dispersion und Absorption 47. Semi-Apochromate 96.

Senkprozess 20.

Siedethermometer 281.

Silikaterown von hoher Dispersion in photographischen Objektiven 104.

Silikatgläser, gewöhnliche für optische Zwecke 19.

Simon, Ultraviolettes Spektrum 43. Sodalösung, ihr Angriff auf Glas 396.

Spannungen in Thermometergefässen 296. Specialschmelzung 27.

Specifische Plastik 122.

Specifische Wärme 202, Berechnung aus der chemischen Zusammensetzung 204. Specifisches Gewicht als Funktion der che-

mischen Zusammensetzung 151.

Sphärisch und chromatisch korrigiertes Objektiv von C. Zeiss 110.

Sprengschicht 245.

Sprödigkeit 186.

Starke, Dielektricitätskonstanten 412.

Stassches Glas 370, 371, 373, 397.

Steinheil, Orthostigmate 109.

— Objektiv des Potsdamer Refraktors 124. Stokes, Bericht über Harcourts Versuche 2.

Straubel, Ausdehnungskoefficienten 233.

Untersuchung über die Elasticitätszahl 193.

- u. Winkelmann, Absorption von Röntgenstrahlen 408.

Strukturfeinheit mikroskopischer Objekte 85.

Taylor, Dreiteiliges Fernrohrobjektiv ohne sekundäres Spektrum 138.

Technische Prüfung von Glasgefässen 351, 369, 371.

Temperaturdifferenz, grösste zwischen Oberfläche und Kern einer Kugel 252.

Temperaturerhöhung, grösste eines Glaskörpers gegen seine Umgebung 254.

Temperofen 20.

Tertiäres Spektrum 36.

Thermische Nachwirkung 337.

- ihre Beziehung zur elastischen Nachwirkung 335, 340.

— Erklärungsversuch für — 337.

— Hypothese über — 339.

- ihre Beziehung zu anderen Eigenschaften des Glases 340-343.

- an Thermometergefässen 261.

- Koefficienten der - 279. Thermisch-elastische Nachwirkung 167, 343. Thermisch widerstandsfähige Gläser 257.

Thermischer Nachwirkungskoefficient 279. Thermometer aus Normalglas, s. Normalglasthermometer.

aus Borosilikatglas, s. Borosilikatglasthermometer.

- aus Baryt-Borosilikatglas, s. Baryt-Borosilikatglasthermometer.

- aus Resistenzglas, s. Resistenzglasthermometer.

- aus verre dur, ihre Depressionskonstante 266, 277.

- Rückgang ihrer Depression 270.

 ihr säkulärer Anstieg 270. -- - künstliches Altern 271.

— Vergleich. mit dem Luftthermometer 272. Verbundglas 243, Verbundglasröhren 246.

Thermometer aus verre dur, ihr Depressionsgang 276-278.

Vergleichung mit anderen Quecksilberthermometern 300.

- Reduktion auf das Stickstoffthermometer 308.

— — auf die Wasserstoffskala 323.

Thermometergläser, Analysen älterer Thermometergläser 264-265.

- Verre dur 265.

- englisches Krystallglas 265.

- Jenaer Probeschmelzungen 266.

Normalglas 267.

Borosilikatglas 267.

Resistenzglas 268.

Baryt-Borosilikatglas 269.

vergleichende Charakteristik 269.

- Glaspaar für Kompensationsthermometer 327.

- elastische Nachwirkung von - 329.

Thermoregulator 17.

Thiesen, Darstellung des Depressionsganges 276.

- u. Scheel, Gang der thermischen Ausdehnung 238.
— u. Sell, Hauptausdehnung und nor-

male Ausdehnung 240.

— — Depressionsgang von Thermometern 277.

- - Vergleichung von Quecksilberthermometern unter sich 300.

- — Relative Ausdehnung von Queck-silber gegen Thermometergläser 315. Thomson, elektrische Dispersion 415.

Tiefenschärfe bei photographischen Bildern 100. Titanglas 2, 12.

Titrimetrische Prüfung schwacher lösungen 364.

Tonnelot, Thermometer aus verre dur 265. Torsionsmoduln 200.

Torsionsnachwirkung 333. Triplet-Apochromat 103.

Ueberhitzte Säuren, ihre Wirkung auf Glas

Ueberhitztes Wasser, seine Wirkung auf Glas 373.

Uebervergrösserung durch Tubus und Okular des Mikroskops 85.

- kritische 86.

Ultrarotes Spektrum 41.

Ultraviolettes Spektrum 43.

Verarbeitungsfähigkeit des Glases 24.

Verbesserung optischer Gläser, ältere Versuche I, 2.

- optischer Gläser, Arbeiten von Abbe und Schott 5.

- von Glasoberflächen durch Behandlung mit Wasser 367, 386, 407.

Verdetsche Konstante 417.

Verdichtung bei der Vereinigung glasbitdender Oxyde 153.

Vergleichung von Quecksilberthermometern mit dem Luftthermometer 271, 272.

von Quecksilberthermometern unter sich 300, 308, 310, 313.

von Normalglasthermometern mit dem Luftthermometer 305.

Vergrösserung, nutzbare des Mikroskops 85. Verre dur, Gang seiner thermischen Ausdehnung 239-240.

- seine Einführung in die Thermometrie 265

- seine Depressionskonstante 266, 277. - sein thermischer Nachwirkungskoefficient

280. - seine relative Ausdehnung gegen Queck-

silber 315. Verwitterung der Glasoberfläche 377.

Vogel, Absorption im sichtbaren Spektrum 48, 49.

- Absorption von stärker brechbaren Strahlen 50.

- Objektiv des Potsdamer Refraktors 124. - Lichtstärke von Fernrohrobjektiven aus

O. 340 und O. 203: Hilfstafel 125. - Sekundäres Spektrum bei Objektiven von grosser Brennweite 131.

- Achromatisierung des grossen Potsdamer Objektivs 131.

- Methode zur Messung der chromatischen Aberrationen von Fernrohrobjektiven

Voigt, Isothermenmethode 219.

- Brechungsgesetz der Isothermen 221.

Voigtländer, Einführung von Barytflint in photographische Objektive 103.

- Collinear 108.

Volkmann, Oberflächenspannung in Kapillarröhren 349, 402.

Volumverminderung bei der Vereinigung glasbildender Oxyde 152.

Vorversuche zur Prüfung des chemischen Verhaltens der Glasoberfläche 365.

Wärmeleitung, Beobachtungen von Paalhorn 207, Berechnung der Beobachtungen 209, absolutes Leitungsvermögen des Glases Nr. 79: 213, relatives Leitungsvermögen, bezogen auf Nr. 79: 214, Leitungsvermögen und chemische Zusammensetzung nach Paalhorn und Winkelmann 218; Bestimmung der relativen Leitungsfähigkeit nach der Isothermenmethode durch Voigt 219, Anwendung der Isothermenmethode auf 25 Gläser durch Focke 222, Berechnung seiner Versuche 223, die Versuchsergebnisse 227, Einfluss der chemischen Zusammensetzung nach Focke 227, Vergleich der Beobachtungen von Focke und Paalhorn 229, Wärmeleitung und Lichtbrechung 229, neue Formel von Winkelmann zur Berechnung der Leitungsfähigkeit aus der chemischen Zusammensetzung 230, Herleitung der Formel 232.

Wasser, sein Angriff auf Glas abhängig von der Temperatur 368, 372, 381, 385. sein Angriff auf Glas bei gewöhnlicher

Temperatur 349, 351, 353, 361 362, 365, 369, 371, 398.

nach dem elektrischen Leitungsvermögen beurteilt 381, 383, 385, 388.

- sein Angriff auf Glas bei höheren Temperaturen 349, 353, 358, 360, 367, 368, 369, 371, 373, 399.

nach dem elektrischen Leitungsvermögen beurteilt 381.

Wasserglas, sein Verhalten gegen Wasser 350, 357.

Weber, Depressionskonstante und chemische Zusammensetzung des Thermometerglases 262.

Webersche Glasprobe 351.

Weidmann, Ausdehnungskoefficienten 233.

— Elastische Nachwirkung 329.

Weitwinkel Apochromat 102.

Widerstandsfähigkeit gegen plötzliches Erwärmen 256.

Widerstandskoefficient, thermischer 247, experimentelle Prüfung 250, Bemerkungen zum - 251.

Wiebe, Depressionskonstante und chemische Zusammensetzung des Thermometerglases 264.

- Siedethermometer 281.

- Wirkung hoher Temperaturen auf Quecksilberthermometer 285.

 Vergleichung von Quecksilberthermometern unter sich 300.

- u. Böttcher, Vergleichung von Normalglasthermometern unter sich 300.

Vergleichung von Normalglasthermometern mit dem Luftthermometer 305. Wilsing, Absorption von stärker brechbaren

Strahlen 49. Elasticitätskoefficienten in Winkelmann, ihrer Abhängigkeit von der Tempera-

tur 165. Specifische Wärme und ihre Abhängigkeit von der chem. Zusammensetzung 202.

Leitungssäule 207.Berechnung des Wärmeleitungsvermögens aus der chemischen Zusammensetzung 218, 229.

- Die Beobachtungen von Paalhorn und Focke über thermische Leitungsfähigkeit 229.

- Ausdehnungskoefficienten 233.

- Verhalten von Thermometern aus 59III nach starkem Erhitzen 294.

Winkelmann, Thermisch-elastische Nach- Zeiss, Anastigmatlinsen 109. wirkung 344.

Dielektricitätskonstanten 411.

- Elektrische Dispersion 415.

- u. Schott, Untersuchungen über Dichte, Festigkeit und Elasticität 149.
- Thermische Ausdehnung und chemische Zammensetzung 235. - Thermischer Widerstandskoefficient 247,
- seine Prüfung 250.
- Widerstandsfähigkeit des Glases gegen plötzliches Erwärmen 256.

— Geräteglas 257.

- u. Straubel, Absorption von Röntgenstrahlen 408.
- Wolf, Prüfung eines Fernrohrobjectivs von C. Zeiss 137.
- Zeiss, C. u. R., Teilnahme an den Arbeiten von Abbe und Schott 8.
- Zeiss, apochromatische Mikroskope 92-94, Projektionsokulare 95, Projektionsobjektive 96.

- Triplet-Apochromate 103.

Unsymmetrische Anastigmate 105.

Anastigmat-Satzlinsen 106. Satz-Anastigmate 107, 109.

- Sphärisch und chromatisch korrigiertes Objectiv 110.
- Astigmatisch, sphärisch und chromatisch korrigiertes Objektiv 113.
- Achromatische Zerstreuungslinsen mit verminderter Aussenkrümmung 117.

- Relieffernrohre 120.

- Feldstecher mit bildumkehrenden Prismen 120.

— Relief-Standfernrohr 122. Fernrohrobjektive 148.

- Etalonplatten zur Messung magnetischer Felder 419.
- Zersetzung der Glasoberfläche durch Wasser 349, 362, 378.
- Zerstreuungskonstante des Objektivs beim Mikroskop 86.
- Zerstreuungslinsen, achromatische 115, ihr äusseres Krümmungsmass und dessen Verkleinerung 116.

Zinkborat von extremen Eigenschaften 201.

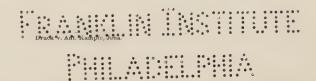
Zugfestigkeit 154, Beziehung zur chemischen Zusammensetzung 155. Zusammendrückbarkeit. lineare einer Platte

und Linse 192.

## Berichtigungen.

Seite 79 Anmerkung lies: im reflektierten Lichte statt: im reflektierenden Lichte.

- 84 Zeile 14 von oben lies: Helmholtz statt: Helmholz.
- 94 Zeile 16 von oben lies: brillant statt: brilliant.
- 95 Zeile 5 von oben lies: Diatomeen statt: Diatomen.
- 229 trägt die unrichtige Ueberschrift: 226.



89-12,000

